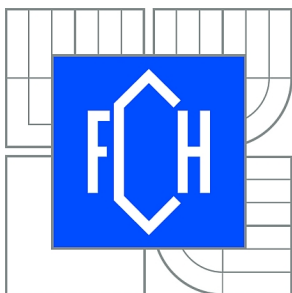




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE  
FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# REAKTIVITA MODIFIKOVANÝCH HUMINOVÝCH GELŮ

REACTIVITY OF MODIFIED HUMIC GELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

DAVID LANG

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,  
Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

|                         |   |                                  |
|-------------------------|---|----------------------------------|
| Číslo bakalářské práce: | <b>FCH-BAK0691/2011</b>                   | Akademický rok: <b>2011/2012</b> |
| Ústav:                  | Ústav fyzikální a spotřební chemie        |                                  |
| Student(ka):            | <b>David Lang</b>                         |                                  |
| Studijní program:       | Chemie a chemické technologie (B2801)     |                                  |
| Studijní obor:          | Spotřební chemie (2806R002)               |                                  |
| Vedoucí práce           | <b>doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.</b> |                                  |
| Konzultanti:            | Ing. Michal Kalina                        |                                  |

### Název bakalářské práce:

Reaktivita modifikovaných huminových gelů

### Zadání bakalářské práce:

1. Shromáždit literární poznatky o metodách studia reaktivity huminových látek.
2. Seznámit se s experimentálními technikami studia reaktivity.
3. Navrhnout a provést základní experimenty.
4. Zhodnotit výsledky.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
David Lang  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá gely huminových kyselin a jejich schopností vázat na svém povrchu kovové ionty. V této práci byla studována adsorpce měďnatých iontů na připravených gelech. Ty byly připraveny rozpuštěním huminových kyselin v hydroxidu nebo tripolyfosfátu sodném a následným sražením kyselinou chlorovodíkovou nebo chloridem hořečnatým.

Adsorpce byla studována při různých koncentracích chloridu měďnatého a měřena na UV-VIS spektrofotometru. Z měření vyplývá, že gely připravené pomocí tripolyfosfátu sodného na sebe sorbují měďnaté ionty méně, než gely připravené hydroxidem sodným. Zároveň jsou zmiňované měďnaté ionty na gely připravované pomocí polyfosfátu vázány menší silou. Gely sražené chloridem hořečnatým sorbují mnohem více, než gely sražené kyselinou, proto jsou extrahovaná množství vyšší.

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with humic acid gels and their ability to bind metallic ions on their surface. In the thesis, there was studied the adsorption of copper ions on the provided gels. The gels were prepared by dissolving the humic acid in sodium hydroxide or sodium tripolyphosphate and then precipitated with hydrochloric acid or magnesium chloride.

Adsorption was studied at different concentrations of the copper (II) chloride and measured on UV-VIS spectrophotometer. It was proved from measuring that gels made from sodium tripolyphosphate are adsorbing less copper ions than the ones prepared by sodium hydroxide. Also, the copper ions are bound with smaller force on gels prepared with polyphosphate. Gels precipitated with magnesium chloride adsorb much more than gels precipitated with acid, thus are the extracted amounts bigger.

## **KLÍČOVÁ SLOVA:**

huminové kyseliny, huminové gely, adsorpce, UV-VIS spektrofotometrie, měďnaté ionty

## **KEYWORDS:**

humic acid, humic gels, adsorption, UV-VIS spectrophotometry, copper ions

LANG, D. *Reaktivita modifikovaných huminových gelů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 39 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

### *Poděkování:*

*Zde bych rád poděkoval doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za poskytnuté rady pro tvorbu této bakalářské práce. Dále děkuji Ing. Michalu Kalinovi za poskytnutí osobních konzultací, cenných zkušeností při interpretaci naměřených dat a práci v laboratoři.*

## OBSAH

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Úvod</b>  | <b>7</b>  |
| <b>2</b> | <b>Cíl práce</b>   | <b>8</b>  |
| <b>3</b> | <b>Teoretická část</b>                                       | <b>9</b>  |
| 3.1      | Huminové látky   | 9         |
| 3.2      | Využití huminových látek                                     | 9         |
| 3.3      | Vznik huminových látek                                       | 9         |
| 3.3.1    | Walksmanova „lignitová“ teorie                               | 10        |
| 3.3.2    | Teorie kondenzace cukrů                                      | 11        |
| 3.3.3    | Polyfenolová teorie  | 11        |
| 3.4      | Charakterizace huminových látek                              | 11        |
| 3.5      | Huminové kyseliny  | 12        |
| 3.5.1    | Příprava huminových kyselin                                  | 12        |
| 3.5.2    | Struktura huminových kyselin                                 | 13        |
| 3.5.3    | Vlastnosti huminových kyselin                                | 14        |
| 3.5.4    | Reaktivita huminových kyselin                                | 14        |
| 3.6      | Adsorpce   | 15        |
| 3.6.1    | Adsorpční izoterma   | 15        |
| 3.7      | Koloidní soustavy v gelové fázi                              | 17        |
| <b>4</b> | <b>Současný stav řešení problematiky</b>                     | <b>18</b> |
| <b>5</b> | <b>Experimentální část</b>                                   | <b>20</b> |
| 5.1      | Použité přístroje  | 20        |
| 5.2      | Použité chemikálie   | 20        |
| 5.3      | Příprava huminových kyselin                                  | 20        |
| 5.4      | Příprava huminového gelu                                     | 20        |
| 5.4.1    | Příprava huminového gelu hydroxidem sodným a tripolyfosfátem | 21        |
| 5.4.2    | Příprava modifikovaného huminového gelu                      | 21        |
| 5.5      | Charakterizace huminových kyselin a hydrogelů                | 23        |
| 5.6      | Příprava kalibrační křivky                                   | 24        |
| 5.7      | Adsorpce na fázovém rozhraní kapalina-pevná látka            | 24        |
| <b>6</b> | <b>Výsledky a diskuse</b>                                    | <b>25</b> |
| 6.1      | Charakterizace huminových kyselin a hydrogelů                | 25        |
| 6.1.1    | Charakterizace huminových kyselin na IČ spektrofotometru     | 26        |
| 6.1.2    | Charakterizace huminových gelů na IČ spektrofotometru        | 26        |
| 6.2      | Příprava kalibrační křivky adsorpce                          | 29        |
| 6.3      | Adsorpce měďnatých iontů na gelech huminových kyselin        | 30        |
| 6.4      | Extrakce nasorbovaných huminových gelů                       | 34        |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>7</b>  | <b>Závěr .....</b>                              | <b>35</b> |
| <b>8</b>  | <b>Seznam použitých zdrojů .....</b>            | <b>36</b> |
| <b>9</b>  | <b>Seznam použitých zkratek a symbolů .....</b> | <b>38</b> |
| 9.1       | Použité zkratky.....                            | 38        |
| 9.2       | Použité symboly.....                            | 38        |
| <b>10</b> | <b>Přílohy.....</b>                             | <b>39</b> |

# 1 ÚVOD

Huminové kyseliny (HK) patří do skupiny huminových látek (HL), které jsou nejrozšířenějšími přírodními organickými látkami na zemském povrchu. Vyskytují se v půdách, vodách a sedimentech. K nejvýznamnějším vlastnostem HK patří schopnost zadržovat vodu, živiny a zlepšovat přerozdělování minerálních látek. Mimo jiné HK regulují i toxicitu půdy vázáním těžkých kovů za vzniku organismům veskrze neškodných koloidních sloučenin. Jsou totiž bohaté na funkční skupiny, které umožňují vznik těchto sloučenin. Pro svou reaktivitu jsou tedy ideálním studijním materiálem v medicíně, ochraně životního prostředí a zemědělství.

Forma hydrogelu umožňuje rychlejší a přesnější studium HK. Otázkou ovšem je, jak se různě připravené hydrogely odlišují od původních kyselin. Náplní práce je studium adsorpčních vlastností připravených vzorků huminových gelů (HG) a některých modifikovaných HG. Pro svou vysokou afinitu a silnou vazbu k HK byly ke studiu adsorpce zvoleny měďnaté ionty.

## 2 CÍL PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je příprava klasického HG, rozpuštěním HK v hydroxidu sodném a srážením v kyselině chlorovodíkové, a následné porovnání adsorbčních vlastností s modifikovanými HG.

Modifikované gely jsou připraveny:

- rozpuštěním HK v hydroxidu sodném a srážením v chloridu hořečnatém,
- rozpuštěním HK v tripolyfosfátu sodném a následném srážením kyselinou chlorovodíkovou,
- rozpuštěním HK v tripolyfosfátu sodném a následném srážením chloridu hořečnatým.



### 3 TEORETICKÁ ČÁST

#### 3.1 Huminové látky

HL jsou přírodní látky vyskytující se v půdách, rašelinách, hnědém uhlí, lignitu, vodách a sedimentech. Jsou to nejrozšířenější přírodní produkty na Zemi. Ačkoli v poslední době vychází o HL mnoho publikací, dosud patří k nejméně prostudovaným přírodním produktům na zemském povrchu. [1]

#### 3.2 Využití huminových látek

HL jsou hojně využívány v moderním zemědělství, kde mají akumulární, zásobovací, regulační a ochrannou funkci. Často vystupují jako biokatalyzátory v mnoha organických procesech, stimulují růst rostlin urychlením buněčného dělení, urychlují rozvoj kořenového systému. Aktivují činnost mikroorganismů, stimulující enzymy rostlin a zvyšují jejich produkci. Zlepšují příjem živin a zvyšují kořenovou respiraci. Podporují klíčení a životaschopnost semen.

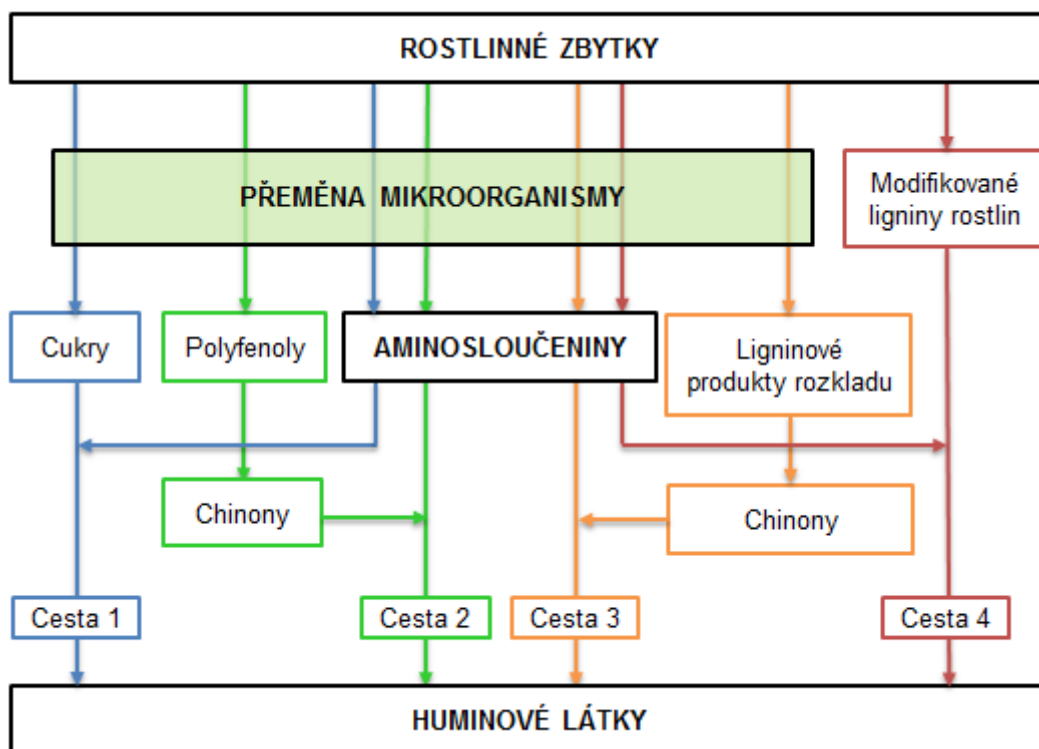
Z důvodu častého využívání orných půd dochází k vyčerpání přírodního půdního potenciálu, proto jsou rozpustné HL využívány jako součást hnojiv, které přírodní složku doplňují. Jsou efektivním prostředkem v boji s půdní korozi, protože vytvářejí koloidní agregáty a podporují rozvoj kořenového systému zpevňujícího půdu. Hnojiva obohacená o HL řeší problém přesolení půdy v důsledku využívání nadměrného množství minerálních hnojiv. HL zvyšují efektivitu minerálních hnojiv a fungicidů, zároveň mají velký vliv na redistribuci dusíku v půdě, proto může být podíl nitrátových minerálních hnojiv snížen. Zároveň díky své schopnosti vázat těžké kovy redukuje toxicitu půdy. [2, 3]

#### 3.3 Vznik huminových látek

HL vznikají humifikací, tedy rozkladem organických biopolymerů odumřelých živočišných a rostlinných tkání v půdě. V důsledku velkého počtu rozdílných organických sloučenin v živých organismech vedou jejich degradační a rekombinační procesy téměř k nekonečnému počtu molekul s širokým rozsahem vlastností. [2, 3]

Humus, tedy půdní organická hmota vznikající humifikací, je rozdělena do dvou velkých skupin:

- a) *Nehuminové látky* – Organická hmota vzniklá převážně syntézou živých organismů a je náchylná k převodu na jiné sloučeniny mikroorganismy. Jde o sloučeniny s dobře definovatelnou strukturou, tedy aminokyselinami, organickými kyselinami, pryskyřicemi, sacharidy, vosky, tuky apod.
- b) *Huminové látky (HL)* – Směs sloučenin s relativně vysokou molekulovou hmotností a odolností vůči mikroorganismům. HL jsou bohaté na funkční skupiny obsahující kyslík, tedy COOH, fenolové a enolové OH, alkoholové OH a C=O u chinonů). [4, 5]



Obr. 1: Mechanismus vzniku huminových látek [2]

I přes svou důležitost je vznik HL nejméně objasněnou stránkou chemie humusu. Kompletní uspokojivý mechanismus vysvětlující chemii a biochemii tvorby HL nebyl doposud vyvinut. Přesto pro popis postupu přeměny rostlinných zbytků na huminové látky existuje hned několik teorií. Mezi nejvýznamnější teorie patří klasická *Walksmanova „lignitová“ teorie*, *teorie kondenzace cukrů* a v současnosti nejuznávanější *Polyfenolová teorie*. [6]

V praxi se můžeme setkat s kombinací všech teoriemi popsaných cest. Např. cesta 4 převládá u mokrých a špatně odvodněných půd, polyfenoly (cesta 2) jsou dominantní u lesních půd a cukry a aminy mohou být důležitými prekurzory v půdách, kde se vyskytují časté výkyvy teplot, vlhkosti a ozáření v suchozemském povrchu půdy v drsném kontinentálním klimatu. [2]

### 3.3.1 Walksmanova „lignitová“ teorie

Klasická Walksmanova „lignitová“ teorie (cesta 4) považuje za hlavní zdroj půdních huminových látek rostlinný lignin. Podle této teorie jsou méně stabilní molekuly během mikrobiální degradace plně rozloženy, ale stabilnější části biopolymerů jsou rozloženy neúplně anebo zůstávají zachovány (např. lignin, kutin a melanin). Stabilnější molekuly tedy mohou vytvořit prekurzory HL.

Neúplně rozložený lignin může procházet několika modifikacemi. Mezi možné modifikace se řadí ztráty methoxylových ( $\text{OCH}_3$ ) skupin, vzniku *o*-hydroxyfenolů a oxidace koncových alifatických postranních řetězců z karboxylových ( $\text{COOH}$ ) skupin. Demethylované a oxidované ligniny mají, na rozdíl od původních lignin, vyšší obsah kyslíků a menší obsah uhlíků. Díky štěpení aromatických kruhů mohou být dále obohaceny o karboxylové skupiny. [2, 6]

### 3.3.2 Teorie kondenzace cukrů

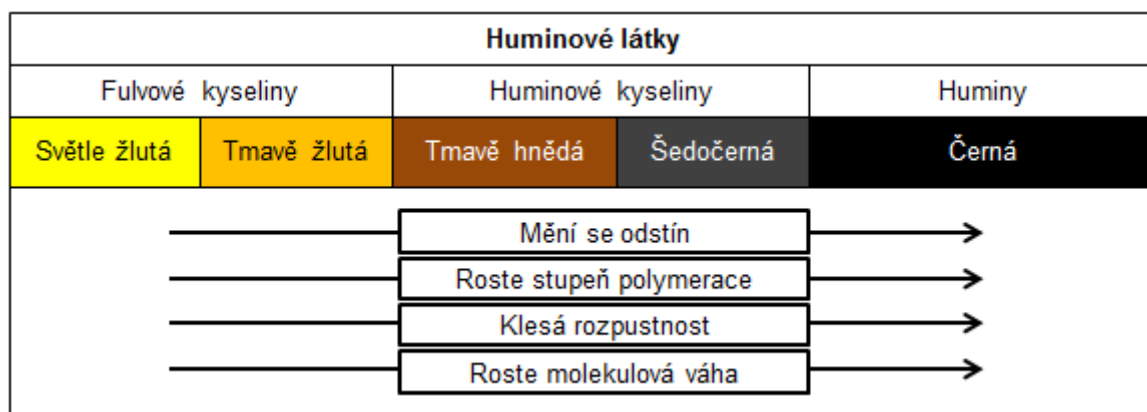
Tato neenzymatická teorie (cesta 1) je čistě chemickou kondenzací redukujících cukrů a aminosloučenin. Aminosloučeniny jsou produkty mikrobiálního metabolismu. Mikroorganismy štěpí polysacharidy na monosacharidy, aminy a proteiny. Následnou adicí aminoskupin na karboxylovou skupinu pocházejícího z monosacharidu N-substituované glykosylaminy. Následují přesmyky, fragmentace molekul a ztráta vody. Tímto způsobem vznikají 3-uhlíkaté zbytky aldehydů a ketonů (acetol, glyceraldehyd a dihydroxyaceton). Vzniklé zbytky jsou vysoce reaktivní a mohou snadno polymerizovat v přítomnosti aminokyselin. Polymerací vznikají hnědě zbarvené produkty podobné HL. [2]

### 3.3.3 Polyfenolová teorie

Teorie zahrnuje polyfenoly a chinony odvozené buď od ligninu (cesta 3), nebo syntetizované mikroorganismy (cesta 2). HL vznikají ze stavebních bloků z polyfenolů ligninového původu, které jsou syntetizovány mikroorganismy. V první fázi jsou rostlinné zbytky rozloženy na jejich monomerní strukturní jednotky. Lignin je během tohoto rozkladu zbaven svých vazeb na celulózu a postranní řetězce v ligninu jsou následně oxidovány a demethylovány. Polyfenoly jsou přeměněny enzymaticky na chinony, které dále reagují s dusíkatými sloučeninami a polymerizují na huminové makromolekuly. Dle této teorie vznikají nejdříve fulvinové kyseliny (FK), dále huminové kyseliny (HK) a nakonec huminy. [7]

## 3.4 Charakterizace huminových látek

Huminové látky patří převážně mezi cyklické sloučeniny aromatického charakteru s velkým rozsahem molekulárních hmotností, od několika set po statisíce. Jedná se o amfoterní látky, převážně tmavě hnědého zbarvení, patřící do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin. Významnou vlastností HL je jejich biochemická i chemická stabilita, schopnost na sebe vázat těžké kovy jak při komplexačních, tak při sorpčních procesech. [8]



Obr. 2: Rozdělení huminových látek podle chemických vlastností dle Stevensona (1982) [2]

Množství uhlíku, který se váže na huminové kyseliny půdy, rašeliny a uhlí, téměř čtyřikrát převyšuje množství uhlíku vázaného v organické hmotě všech rostlin a živočichů na celém světě. Zatímco v jílech a píscích se nacházejí HL ve stopovém množství (méně jak 1 hm. %), v zemědělských orných půdách se podíl HL pohybuje mezi 5 až 15 hm. %. Největší podíl HL je ve hnědém uhlí (10 – 30 hm. %), rašelině (10 – 40 hm. %), oxihumolitu a lignitu (40 – 85 hm. %). [9, 2]

Z fyzikálně-chemického hlediska jsou huminové látky děleny podle rozpustnosti:

1) Humusové kyseliny

- a) Huminové kyseliny – rozpustné v zásadách, nerozpustné v kyselinách
- b) Fulvinové kyseliny – rozpustné v kyselinách i zásadách
- c) Hymatomelanové kyseliny – rozpustné v alkoholu

2) Huminy

3) Humusové uhlí

HK a fulvokyseliny se liší molekulární hmotností, kyselostí, rozpustností v některých rozpouštědlech (alkoholu) a schopností oxidace. [10]

### 3.5 Huminové kyseliny

HK mohou být charakterizovány jako aromatické sloučeniny obsahující ve své struktuře fenolové, karboxylové a hydroxylové skupiny.

HK nejsou chemická individua, ale směsi látek s různorodým složením a strukturou. V kyselém prostředí a etanolu jsou nerozpustné, v alkalických roztocích rozpustné a tvoří pravé roztoky. V kyselinách tvoří červenohnědé sraženiny. [6]

#### 3.5.1 Příprava huminových kyselin

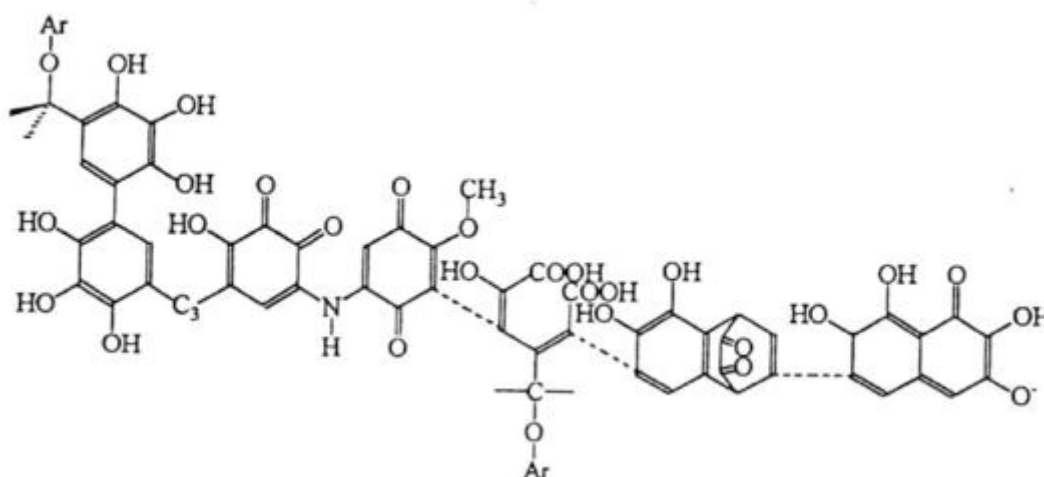
Nejpoužívanější extrakční metody vedou k izolaci materiálu, který neobsahuje organické nečistoty, jako jsou jíly a vícemocné kationty. Při extrakci jsou HK rozpuštěny různými rozpouštědly (nejefektivnějším rozpouštědlem je NaOH), z nichž se následně vylučují sraženiny následným okyselením. Při nejčastěji využívaných metodách dochází k separaci celého spektra látek o různých molekulárních hmotnostech, jsou tedy univerzální pro všechny typy půdních organických hmot. [12, 13]

- a) *Alkalické extrakce* – Před samotným postupem této metody, je vhodné vyluhovat používané matrice v HCl, aby došlo k odstranění iontů  $\text{Ca}^{2+}$ . Extrahovadlem je zředěný vodný roztok NaOH. Při těchto extrakcích je běžně používáno NaOH o nižších koncentracích (0,1 – 0,5M), při vyšších koncentracích dochází ke štěpení HK vlivem  $\text{OH}^-$  skupin. Následně po rozpuštění je připravený roztok okyselen HCl. Pro vyšší efektivnost je extrakce několikrát opakována. Tato metoda vede k získání zhruba 80 % organické hmoty.
- b) *Kyselina mravenčí ( $\text{HCOOH}$ )* – Výzkumy půdní organické hmoty prokázaly, že pomocí kyseliny mravenčí s přídavkem LiF, LiBr nebo  $\text{HBF}_4$ , lze extrahovat 55 % půdní a 80 % kompostové organické hmoty.
- c)  *$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  a další neutrální soli* – Při této metodě jsou využívány např. difosforečnan sodný, oxalát amonný a soli slabých organických kyselin. Využívané látky inaktivují kationty přítomné v použité matrici (např. Ca, Fe, Al). Tyto kationty jsou zodpovědné za udržování organické hmoty v koagulačním a nerozpustném stavu. Extrakce probíhá při pH = 7 a její výtěžnost je méně než 30 hm. %. [11, 12]

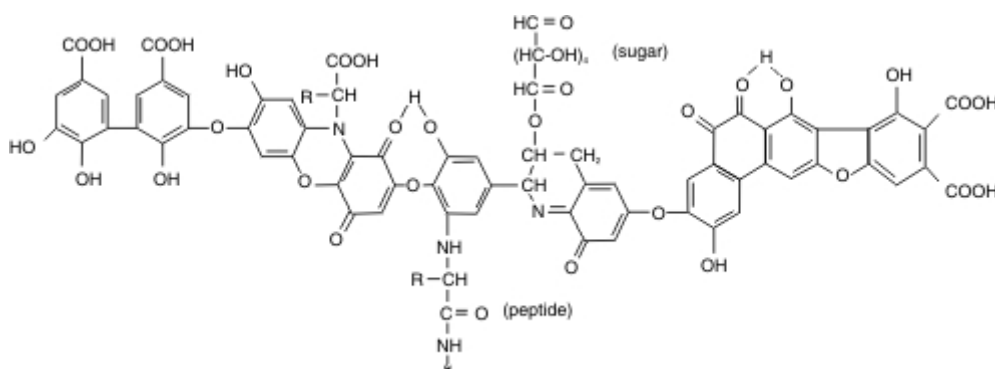
### 3.5.2 Struktura huminových kyselin

HK jsou tvořeny hlavně čtyřmi elementárními prvky, uhlíkem (52 – 62 hm. %), kyslíkem (30 – 33 hm. %), vodíkem (3 – 6 hm. %) a dusíkem (4 – 5 hm. %). [2] Ve struktuře obsahují průměrně 3 – 4 karboxylové skupiny, 3 – 6 fenolových skupin, dále také ketoskupiny, hydroxylové skupiny. Do molekulární struktury patří také bezdusíkaté aromatické jádro a cyklické dusíkaté organické sloučeniny. [13]

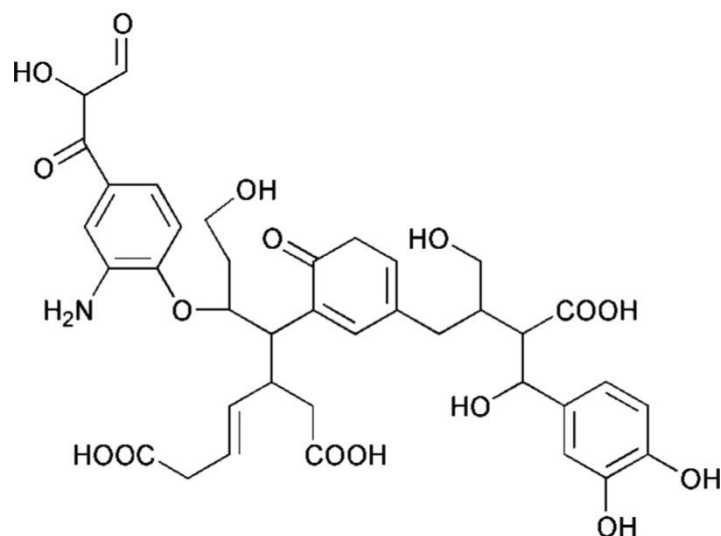
Struktura HK je velmi složitá, proto není dodnes přesně prostudovaná. Na základě známých údajů byl vytvořen nejmenší možný základní sumární vzorec pro HK:  $C_{10}H_{12}O_5N$ . Tento vzorec ovšem nemá absolutní platnosti, ale můžeme díky němu odvozovat pravděpodobnou chemickou strukturu, chemické a chemicko-fyzikální vlastnosti.[8] V současnosti díky pokrokům a vývoji nových metod využívaných při řešení struktury a složení HL, bylo navrženo několik studií popisujících strukturu HK. Tyto struktury uvedené na Obr. 3, Obr. 4 a Obr. 5 se snaží popsat postavení COOH a OH skupin v molekulách HK, které značně ovlivňují jejich chování. [10]



Obr. 3: Struktura molekul huminových kyselin podle Flaiga (1960) [10]



Obr. 4: Hypotetický strukturní vzorec huminové kyseliny podle Stevensona (1982) [8]



Obr. 5: Struktura molekul huminových kyselin podle Steina (1997) [7]

### 3.5.3 Vlastnosti huminových kyselin

HK jsou rozpustné pouze v alkalickém prostředí. Ve vodě jsou rozpustné jen některé soli těchto kyselin (např. humát sodný a humát draselný).

HK jsou tmavohnědě až šedočerně zbarvené látky. Obě zbarvené skupiny jsou snadno separovatelné.

- *Šedě zbarvené kyseliny* nekoagulují přidavkem elektrolytu v alkalickém prostředí. Vyznačují se silnou sorpční schopností s vápennými ionty, s nimiž vytváří nasycený neutrální humus.
- *Hnědě zbarvené kyseliny* snadno koagulují přidavkem elektrolytu. Tvoří silně hydrofilní špatně koagulující koloidy. Hnědé HK jsou základem kyselého nenasyceného humusu.

HK jsou schopny tvořit organominerální komplexy. Ty jsou vytvářeny spojením jílových částic a ve vodě nerozpustného humátu vápenatého. Tyto sloučeniny zajišťují kvalitní přísun živin rostlinám. [14]

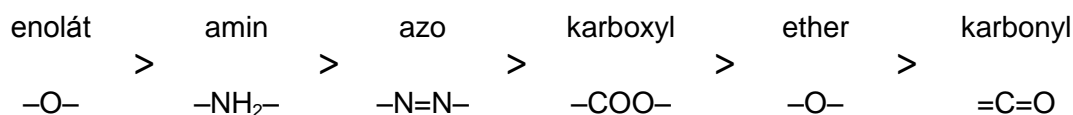
### 3.5.4 Reaktivita huminových kyselin

Pro využitelnost HK a předpovídání možných reakcí s jinými látkami je důležitá dobrá znalost jejich struktury. HK obsahují např. fenolové a karboxylové skupiny, které jsou schopné se vázat s kovy. [8]

Na základě dostupných informací lze předpokládat několik druhů vazebných interakcí:

- *Iontová vazba* vzniká působením elektrostatických sil mezi skupinami obsaženými v HL s ionty v roztoku. Tato vazba může vznikat reakcí s alkalickými kovy (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Vznikající soli HK nazýváme humáty.
- *Koordinační vazba* je tvořena převážně karboxylovými a fenolovými skupinami obsaženými ve struktuře. V slabě kyselém prostředí se na tvorbě vazby podílejí karboxylové skupiny a při pH > 7 i fenolové skupiny. Tento typ je významný z hlediska vázání těžkých kovů. Stabilita komplexů huminových kyselin a těžkých kovů roste se

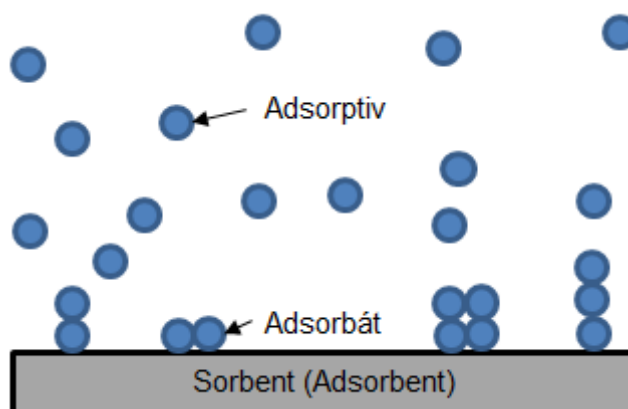
zvyšujícím se pH. Podstatou tvorby komplexů s kovy je zaplnění volných orbitalů kovů elektrony donorových skupin ligandů. [8] Schopnost HK tvořit komplexy je značně ovlivněna jejich složením. Vysoký obsah skupin vázajících kyslík (karboxylové, karbonylové, fenolové), zvyšuje komplexotvornost. [16] V přírodě přebírají roli ligandů jednoduché organické sloučeniny a funkční skupiny v HL a HK. Schopnost těchto skupin vázat se s kovy koordinační vazbou klesá v pořadí: [16]



### 3.6 Adsorpce

Adsorpce je samovolné zvýšení koncentrace látek (či určité látky) v oblasti mezifázového rozhraní, která vede ke snížení povrchové energie. Látka, která se navazuje na pevnou látku, na které adsorpce probíhá (sorbent), nazýváme adsorbát. Adsorbát volně se pohybující v objemu fáze nazýváme adsorptiv.

Adsorpce mohou probíhat na pohyblivém i na tuhém fázovém rozhraní. *Pohyblivé mezifázové rozhraní* vzniká při styku dvou nemísitelných kapalin, popřípadě na rozhraní kapaliny a plynu. *Tuhé mezifázové prostředí* vzniká při styku tuhé a tekuté fáze (kapalina, plyn). [17]



Obr. 6: Adsorpce [17]

#### 3.6.1 Adsorpční izoterma

Při styku pevné látky s roztokem se rozpuštěná látka soustřeďuje na povrchu pevné látky. Koncentrace adsorbované látky v kapalině klesá, dokud nejsou koncentrace v roztoku a na povrchu adsorbentu v rovnováze. Právě závislost adsorbovaného množství na koncentraci látky v roztoku za rovnováhy při konstantní teplotě vyjadřuje adsorpční izoterma.

$$a = f(c) \quad (1)$$

$a$  je adsorbované množství a  $c$  je rovnovážná koncentrace roztoku.

Při adsorpci z vodných roztoků na běžných adsorbentech mají adsorpční izotermy jednoduchý průběh. Nejčastěji je adsorpce vyjadřována Freundlichovou a Langmuirovou izotermou.

### **Freundlichova izoterma**

Freundlichova izoterma je nejrozšířenější dosud používané analytické vyjádření závislosti adsorbovaného množství na rovnovážném tlaku za konstantní teploty. Izoterma byla formulována empiricky na základě experimentálních dat, má tvar:

$$a = k \cdot c^n \quad (2)$$

Pro zpracování dat se používá Freundlichova izoterma v lineárním tvaru:

$$\ln c = \ln k + n \cdot \ln c \quad (3)$$

Kde  $c$  je rovnovážná koncentrace látky v roztoku po adsorpci,  $a$  je adsorbované množství na 1 g sorbentu,  $k$  a  $n$  jsou konstanty. Hodnota konstanty  $k$  klesá s rostoucí teplotou, konstanta  $n$  je vždy vyšší než 1 a s rostoucí teplotou se jí blíží.

### **Langmuirova izoterma**

Vznikla teoreticky na základě kinetických představ za předpokladů:

- vytváří se jen jedna vrstva molekul
- pravděpodobnost adsorpce je stejná ve všech místech povrchu
- adsorbované molekuly se vzájemně neovlivňují

Kinetické odvození Langmuirovy rovnice je založeno na vztazích pro rychlost adsorpce a desorpce. Protože vzniká pouze jedna vrstva, je rychlost, kterou se molekuly zachycují na povrchu, úměrná podílu volného povrchu:

$$r_a = k_a \cdot (1 - \theta) \cdot c \quad (4)$$

$\theta$  je podíl obsazeného povrchu,  $(1 - \theta)$  je podíl volného povrchu,  $c$  je koncentrace roztoku a  $k_a$  je konstanta úměrnosti.

Současně s adsorpcí probíhá desorpce molekul zachycených na povrchu:

$$r_d = k_d \cdot \theta \quad (5)$$

po ustanovení adsorpční rovnováhy je:

$$r_d = r_a \quad (6)$$

$$k_d \cdot \theta = k_a \cdot (1 - \theta) \cdot c \quad (7)$$

a

$$\theta = \frac{c \cdot \frac{k_a}{k_d}}{1 + c \cdot \frac{k_a}{k_d}} = \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (8)$$

kde  $b$  je poměr adsorpční a desorpční konstanty:

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (9)$$

tato konstanta je pouze funkcí teploty.



Podíl obsazeného povrchu lze vyjádřit poměrem adsorbovaného množství potřebnému k úplnému pokrytí povrchu monovrstvou:

$$\theta = \frac{a}{a_{\max}} \quad (10)$$

Používaným tvarem v praxi je:

$$a = a_{\max} \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (11)$$

a upravený tvar je potom:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{b \cdot a_{\max}} \cdot \frac{c}{a_{\max}} \quad (12)$$

Langmuirova izoterma je zvlášť vhodná pro chemisorpci, kdy se na povrchu vytváří jedna vrstva molekul. V případě odchylky Langmuirovy rovnice od skutečného průběhu izotermy mohou být způsobeny nestejnorodostí povrchu adsorbentu a vzájemným ovlivňováním molekul. [17]

### 3.7 Koloidní soustavy v gelové fázi

Schopnost vytvářet gely (gelatinizovat) charakterizuje disperze tuhých látek v kapalinách. Spojováním disperzních částic, vzniká síťovaná struktura gelu koloidní velikosti. Jsou známy i případy mikroheterogenních systémů gelu (gely silikátů). V obvyklém případě koloidních disperzí jde o roztoky makromolekul či lyofobních solí.

Z hlediska struktury jsou gely definovány jako systémy tvořené trojrozměrnou sítí, která vytváří souvislou strukturu prostupující celým disperzním prostředím. Částice uzavřené v tomto prostředí nejsou schopny nezávislého pohybu a mohou vykonávat pouze vibrační pohyby. Síly takto poutající disperzní částice jsou adhezí (přilnavé) síly chemického nebo fyzikálního charakteru.

Vysušením kapalně fáze, lze odstranit disperzní prostředí původního gelu (lyogelu, hydrogelu), za vzniku xerogelu. Xerogely obsahují pouze zesíťovaný disperzní podíl. Podle chování gely dělíme na ireverzibilní a reverzibilní. [17]

- *Reverzibilní gely* mění při vysoušení svůj objem. Vznikají kompaktní xerogely jsou schopné bobtnáním přecházet do disperzního prostředí.
- *Ireverzibilní gely* při vysoušení svůj objem nemění a získávají porézní strukturu. Při styku s disperzním prostředím jsou schopny částečného bobtnání, ale do původního stavu před vysoušením se již nevrací. [18]

Gely se dále dělí podle druhu propojení:

- *Fyzikální* jsou zesíťované fyzikálními interakcemi mezi řetězci, jimiž jsou vodíkové můstky, hydrofobní interakce a vzájemné zauzlení řetězců.
- *Chemické (kovalentní)* jsou propojeny kovalentními vazbami. [19]

## 4 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÍ PROBLEMATIKY

Struktura HK a ostatních HL umožňuje vznik komplexů s celou řadou sloučenin. Především schopnost vázat kovové ionty a další polycyklické sloučeniny skrývá velký potenciál pro rozvoj hnojiv, pesticidů a ochranu životního prostředí. Afinita HK je vyšší než u bentonitu, aktivního uhlí a kovových oxidů. HK se vyznačují vyšší sorpční kapacitou, energií i rychlostí sorpce.

Martyniuková a kol. srovnali ve svém výzkumu [20] vhodnost pevné a gelové fáze pro výzkum adsorpce HK. Prokázali, že gelová fáze je pro výzkum sorpcí HK mnohdy vhodnější, jelikož gelová forma sorbuje větší množství kovových iontů.

Martyniuková a kol. se dále zabývali studiem adsorpce kovů na HK. Výzkumem prokázali, že těžké kovy ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$ ) jsou adsorbovány ve velkém množství. Ionty  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cs}^+$  vykazaly menší afinitu než těžké kovy a kovy s malou relativní hmotností. Výsledkem tohoto výzkumu bylo seřazení iontů kovů, podle jejich adsorpčních schopností. Přičemž olovo prokázalo nejvyšší afinitu k humnovým kyselinám:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ \sim \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+} \sim \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \sim \text{Co}^{2+} \sim \text{Mn}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \sim \text{V}^{4+} \sim \text{Al}^{3+} \sim \text{Cr}^{3+}$ .

Afinitou kovů se ve svém článku [21] zabývali také Baruah a Upreti. Ti porovnali výsledky potenciometrického měření komplexace lignitických HK a sestavili řadu kovů podle klesající afinity. Dále dokázali, že stabilita vzniklých komplexů stejných kovů klesá ve stejném pořadí:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .

Erdogan a kolektiv se v článku [22] zabývali vlivem pH na sorpční vlastnosti dvoumocných kationtů  $\text{M}^{2+}$  (Cu, Pb a Zn) a trojmocných kationtů  $\text{M}^{3+}$  (Fe, Al). Autoři zjistili, že interakce HK s kovovými ionty v roztoku vzrůstá s pH, snižuje se s koncentrací kovů a zvyšuje se s koncentrací HK. Autoři článku pomocí FTIR spektroskopie zjistili, že skupiny COOH a OH v huminových kyselinách se účastní na vazbě s kovovými ionty.

V článku [23] autoři Gondar, López, Fiol a kol. studovali vázaní Cd, Pb a Cu na HK a fulvinové kyseliny pomocí titrování při pH = 5,5 a pH = 6,0 a 0,1M  $\text{KNO}_3$ . Koncentrace volných iontů kovů byly měřeny iontově selektivními elektrodami (ISE). Výzkumem bylo zjištěno, že na HK je vázáno větší množství zmíněných kovů, než na fulvinové kyseliny. Hodnoty vazebných konstant byly vyšší u HK.

Yang a Van Den Bern se zabývali v článku [24] tvorbou komplexů Cu, Zn, Co a Al s HL v mořské vodě (pH = 8). Ke kalibraci byl použit komplex Fe-HL v mořské vodě, který byl předem kalibrován proti EDTA. K měření byla použita voltmetrie s AgCl referenční a rtuťovou kapkovací pracovní elektrodou. Vzorky byly umístěny do voltametrických cel a míchané rotující PTFE tyčí. Bylo zjištěno, že stabilita komplexů dvojmocných kovů klesá v pořadí  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co}$  a stabilita komplexů trojmocných kovů klesá v pořadí  $\text{Fe} > \text{Al}$ . Autoři také stejnou metodou zjistili, že komplexy s HK jsou stabilnější než fulvinové kyseliny.

Spolu s výzkumem sorpce jsou zkoumány i metody extrakce. V práci [25] byla studována extrakce huminových gelů použitím silných extrakčních činidel ( $\text{H}_2\text{O}$ , 1M  $\text{MgCl}_2$ , 1M  $\text{HCl}$  a 0,025M  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ ). Nejsilnějším činidlem pro extrakci iontů mědi z HG v případě 0,1M koncentrace zdrojových roztoků byla shledána 1M  $\text{HCl}$ . Při vyšších koncentracích je nutné

pro 100% extrakci použít 0,025M  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ . HK jsou ale v tomto extrakčním činidlu rozpustné a je nutné výluh složitě upravovat (filtrace, odstředování).

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Použité přístroje

UV-VIS spektrofotometr (HITACHI U3900H)

FR-IČ spektrofotometr (Nicolet IMPACT 400)

centrifuga (Hettich RETINA 46 R)

pH metr (WTW 330)

pH metr (Mettler Toledo SE) s vpichovou elektrodou

sušárna (Venticell)

váhy (SCALEC SPB61 a SCALEC SPB42)

míchadlo (Heidolph RELAX 2)

### 5.2 Použité chemikálie

hydroxid sodný normanal, Penta Chrudim

kyselina chlorovodíková 35%, Lach-ner

dihydrát chloridu měďnatého, p.a., Fluka chemie

tripolyfosforečnan sodný, Penta Chrudim

chlorid hořečnatý, p.a., Fluka chemie

dusičnan stříbrný 1% vodný roztok

destilovaná voda

humínové kyseliny

### 5.3 Příprava huminových kyselin

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl extrahován směsí 0,5M NaOH a 0,1M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  v poměru 20 g lignitu na 1 dm<sup>3</sup> roztoku po dobu 12 hodin. Následně byla suspenze ponechána přes noc v lednici a poté byl roztok nad pevnou fází slit. Roztok byl okyselen 20% HCl na pH = 1 a pevný podíl byl opět extrahován 1 dm<sup>3</sup> extrakčního roztoku. Po 1 hodině míchání byl roztok slit a okyselen 20% HCl na pH = 1. Okyselené roztoky byly nechány přes noc v lednici. Vysrážené HK byly od roztoku odděleny odstředěním (4000 RPM), několikrát promyty vodou a znovu odstřeďovány do vymytí chloridových iontů. HK byla usušena při 50 °C. Před přípravou gelu byly HK jedenkrát promyty vodou, odstředěny a opět vysušeny.

### 5.4 Příprava huminového gelu

HK jsou velice dobře rozpustné v alkalických roztocích. Klasicky připravený roztok hydroxidu sodného a HK je v této bakalářské práci nazýván humátem. Roztok s tripolyfosfátem je dále nazýván fosfátem. V roztocích s pH < 7 rozpustnost klesá až do hodnoty izoelektrického bodu. První ze způsobů přípravu hydrogelu je překročení isoelektrického bodu (pH < 2), kdy

dochází ke srážení. Druhým způsobem přípravy je přidavkem síťovaných činidel. HK jsou díky reaktivním skupinám (karboxylové, enolátové, hydroxidové ap.) lehce koagulovatelné pomocí vícemocných iontů.

#### 5.4.1 Příprava huminového gelu hydroxidem sodným a tripolyfosfátem

Nejprve byly připraveny roztoky humátu a polyfosfátu. Humát byl připraven rozpuštěním HK v 0,5M roztoku hydroxidu sodného v poměru 8 g HK na 1 dm<sup>3</sup> hydroxidu. Pro přípravu polyfosfátu bylo jako rozpouštědlo použito 0,1M tripolyfosfát sodný v poměru 8 g HK na 1 dm<sup>3</sup> fosforečnanu. Takto vzniklé roztoky byly okyseleny kyselinou chlorovodíkovou na pH  $\approx$  1, čímž došlo k protonizaci funkčních skupin a následnému vysrážení HK ve formě hydrogelů.

Připravené suspenze byly uzavřeny v nádobě a ponechány přes noc v ledničce. Následující den byl odsát roztok nad vysráženými gely. HG byly odstředovány po dobu 15 minut při 4000 min<sup>-1</sup> a 15 °C. Po odstředění byl supernatan slit, HG promyty destilovanou vodou a opět odstředěny za stejných podmínek. Odstředování bylo zopakováno ještě jednou po dobu 20 minut. Po posledním odstředění byly vzniklé gely zváženy a umístěny do exsikátoru s vodou, čímž byla zajištěna konstantní vlhkost.

Základní HG připravený hydroxidem a kyselinou byl označen jako **Z/K**. HG připravený tripolyfosfátem a kyselinou byl označen jako **P/K**.



Obr. 7: Základní HG připravený hydroxidem a kyselinou (Z/K, vlevo) a HG připravený tripolyfosfátem a kyselinou byl označen jako (P/K, vpravo).

#### 5.4.2 Příprava modifikovaného huminového gelu

Byly připraveny roztoky humátu a fosfátu jako v kapitole 6.5. 1 dm<sup>3</sup> roztoků bylo smícháno se stejným množstvím 1M chloridu hořečnatého. Vzniklé roztoky byly ponechány v uzavřené nádobě a umístěny přes noc do ledničky, aby došlo k úplnému vysrážení. Následně byly roztoky odsáty a odstředovány za stejných podmínek jako v kapitole 6.5.

HG připravený hydroxidem a chloridem hořečnatým byl označen jako **Z/M**. HG připravený tripolyfosfátem a chloridem byl označen jako **P/M**.



Obr. 8: HG připravený hydroxidem a chloridem (Z/M, vlevo) a HG připravený tripolyfosfátem a chloridem (P/M, vpravo)

Tabulka č. 1: Přehled jednotlivých připravených hydrogelů

| Zkratka hydrogelu | Rozpouštědlo  | Zdroj HK   | Srážedlo / Síťovací činidlo |
|-------------------|---|------------|-----------------------------|
| Z/K               | 0,5M NaOH   | Humát      | 1M HCl                      |
| P/K               | 0,1M Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> | Polyfosfát | 1M HCl                      |
| Z/M               | 0,5M NaOH   | Humát      | 1M MgCl <sub>2</sub>        |
| P/M               | 0,1M Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> | Polyfosfát | 1M MgCl <sub>2</sub>        |

Porovnáme-li výtěžnost jednotlivých gelů podle použitých rozpouštědel, zjistíme, že největší výtěžnost je při přípravě gelu z humátů. Následné srážení humátu chloridem se zdá nejefektivnější.

Tabulka č. 2: Množství surovin použitých pro přípravu HG. A množství připraveného gelu.

| HG  | HK (g) | Rozpouštědlo (cm <sup>3</sup> ) | Srážedlo (cm <sup>3</sup> ) | Připraveno HG (g) |
|-----|--------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Z/K | 32     | 4000                            | 220                         | 183,9             |
| P/K | 32     | 4000                            | 105                         | 140,5             |
| Z/M | 28     | 4000                            | 4000                        | 495,8             |
| P/M | 38     | 3000                            | 3000                        | 104,7             |

## 5.5 Charakterizace huminových kyselin a hydrogelů

HK byly promyty destilovanou vodou a vysušeny při 50 °C v sušárně. Vzorek HK byl následně podroben elementární analýze na CHNSO Mikroanalyzátoru Flash 1112 firmou Carlo Erba na ÚSMH AVČR v Praze.

Tmavě zbarvený vodný roztok HK je vhodný k analýze pomocí UV-VIS spektrofotometrie. V literatuře je uveden poměr adsorbance při 465 nm a 665 nm sloužící pro stanovení stupně humifikace použitých HK:

$$E_{4/6} = \frac{A_{465}}{A_{665}} \quad (13)$$

Hodnota humifikačního poměru klesá s rostoucí molekulovou hmotností a stupněm disperzity. Černé HK mají tento poměr v rozmezí 2,2 – 2,8; hnědé HK do 5. [26] Pro získání UV-VIS spektra bylo rozpuštěno 5, 10 a 20 mg HK v 100 ml 0,1M NaOH. Z naměřených spekter jednotlivých připravených roztoků byly odečteny adsorbance při 465 nm a 665 nm. Z naměřených hodnot byl následně vypočítán stupeň humifikace.

Vysušené vzorky HK a HG byly smíchány s KBr. Ze směsí byly vylisovány tablety, které byly poté proměřeny infračervenou (IČ) spektrofotometrií (400 – 4000 cm<sup>-1</sup>).

U připravených HG bylo změřeno také vnitřní pH.

Připravené HG byly podrobeny testu na množství sušiny. Vzorky všech připravených gelů byly jeden den sušeny v sušárně (105 °C). Z rozdílu hmotností před a po vysušení byl vypočítán průměrný podíl sušiny.



Obr. 9: Snímky sušiny HG použitých pro FT-IR spektrofotometrii. Zleva vzorky Z/M, Z/K, P/M, P/K

## 5.6 Příprava kalibrační křivky

Byly připraveny kalibrační roztoky chloridu měďnatého ve vodném prostředí a v prostředí 1M HCl. Pro kalibraci byly použity roztoky  $\text{CuCl}_2$  a destilované vody s různou koncentrací chloridu (0,001M; 0,005M; 0,01M; 0,05M; 0,1M; 0,5M a 1M). Takto připravené kalibrační roztoky sloužily ke stanovení molárních absorpčních koeficientu  $\varepsilon$  v Lambert-Beerově rovnici:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (14)$$

Ty byly využity ke stanovení úbytku koncentrace  $\text{Cu(II)}$  iontů v sorpčních roztocích respektive ke stanovení koncentrace  $\text{Cu(II)}$  iontů v HCl extraktech.

## 5.7 Adsorpce na fázovém rozhraní kapalina-pevná látka

Experimentálně se adsorpce z kapalné fáze na tuhých látkách stanovuje pomocí koncentrace látky v roztoku před jeho uvedením do styku s adsorbentem a pak po ustanovení adsorpční rovnováhy. Odvážené množství adsorbentu je protřepáno za konstantní teploty po dostatečnou dobu k ustanovení rovnováhy. Poté je třeba oddělit adsorbent od roztoku. [17]

Byly připraveny zásobní roztoky  $\text{CuCl}_2$  a destilované vody s různou koncentrací chloridu (0,001M; 0,005M; 0,01M; 0,05M; 0,1M; 0,5M a 1M). Vzorky HG o hmotnosti 1 g byly poté zality připravenými sorpčními roztoky, umístěny na míchadlo a sorbovány po dobu 2 a 5 hodin.

Po ukončení sorpcí byly vzorky odstředovány po dobu 15 minut při  $4000 \text{ min}^{-1}$  a  $15^\circ\text{C}$ . Supernatant byl odlit, přefiltrován a změřen na UV-VIS spektrofotometrii.

Zbylé HG byly poté zality 10 ml 1M HCl a desorbovány po dobu 24 hodin na míchačce. Poté byl supernatant slit a opět připraven k měření na UV-VIS.

Připravené vzorky byly proměřeny na UV-VIS spektrofotometru v rozmezí 700 –900 nm. Pro vyhodnocování byla využívána vlnová délka 810 nm. Při této vlnové délce bylo pomocí Lambert-Beerova zákona (14) kvantitativně stanoveno množství měďnatých iontů ve vzorku.



## 6 VÝSLEDKY A DISKUSE

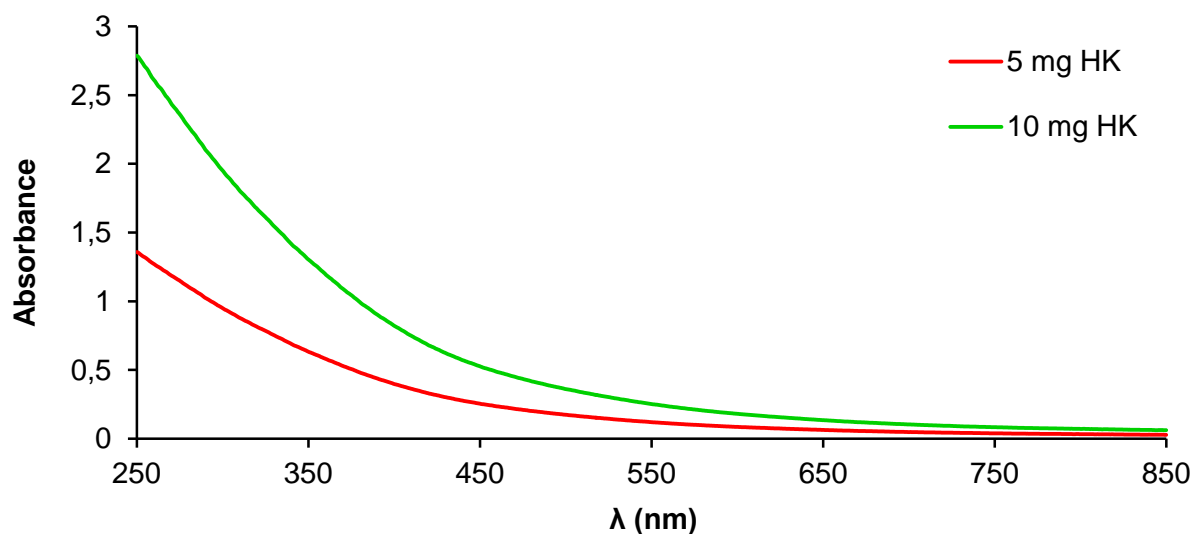
### 6.1 Charakterizace huminových kyselin a hydrogelů

Elementární analýze HK byla provedena na CHNSO Mikroanalyzátoru Flash 1112 firmou Carlo Erba na ÚSMH AVČR v Praze. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce (Tabulka č. 3). Stanovením bylo také zjištěno, že průměrný vzorek HK obsahuje 5,54 % vlhkosti a 33,67 % popela.

Tabulka č. 3: Prvkové zastoupení ve vzorku HK (uvedeno v atomových procentech připadající na podíl bezpopelových a suchých HK)

| Prvek         | vodík  | uhlík  | kyslík | dusík | síra  |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-------|
| Obsah (at. %) | 45,067 | 41,135 | 12,848 | 0,811 | 0,140 |

Byl stanoven stupeň humifikace HK pomocí UV-VIS spektrofotometrie podle postupu uvedeném v kapitole 5.5. Naměřené hodnoty absorbance při vlnové délce 465 nm a 665 nm, byly dány do poměru  $E_{4/6}$  podle již uvedeného vzorce (13). Průměr těchto hodnot byl vypočítaný na 3,81. Naměřená spektra jsou uvedena v grafu (Obr. 10). Vzhledem k naměřeným hodnotám lze HK zařadit do skupiny hnědých HK (viz. kapitola 3.4)



Obr. 10: Naměřená UV-VIS spektra pro stanovení stupně humifikace. Vzorky HK byly připraveny ve  $100\text{ cm}^{-3}$  0,1M NaOH.

Dále byla zjištěna sušina a vnitřní pH HG dle postupu v kapitole 5.5. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce (Tabulka č. 4).

Tabulka č. 4: Zjištěná sušina v připravených HG

| Typ HG               | P/K  | Z/K  | P/M  | Z/M  |
|----------------------|------|------|------|------|
| Obsah sušiny (hm. %) | 28,7 | 15,5 | 31,1 | 26,1 |
| Vnitřní pH           | 1,63 | 1,59 | 4,9  | 9,3  |

### 6.1.1 Charakterizace huminových kyselin na IČ spektrofotometru

Vzorky pro charakteristiku KH pomocí IČ spektrofotometru byly připraveny dle postupu v kapitole 5.5. Naměřená data jsou uvedena v grafu níže (Obr. 11).

V oblasti  $3600$  až  $3000\text{ cm}^{-1}$  byl naměřen široký absorpční pás, který náleží valenčním vibracím  $\text{--OH}$  skupin spojených vodíkovými můstky.

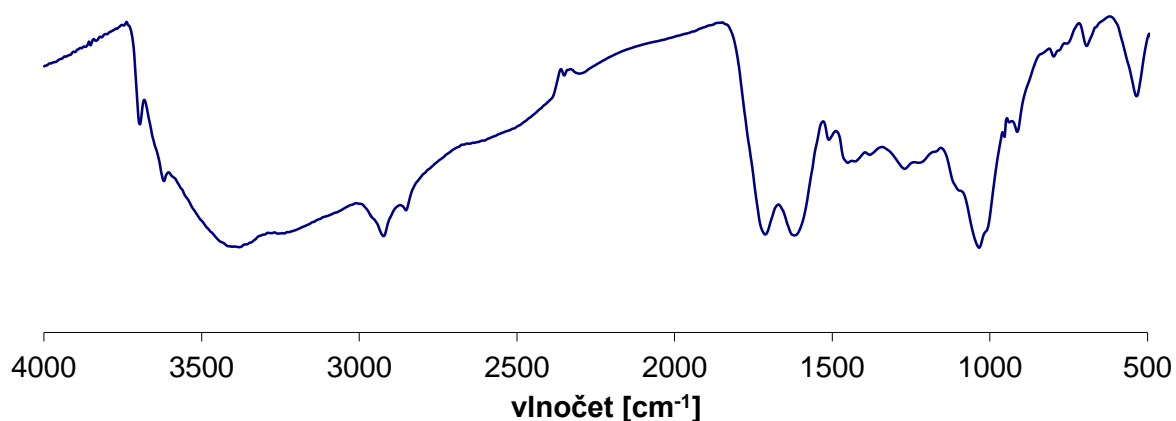
Mezi  $3000$  až  $2800\text{ cm}^{-1}$  se nachází oblast symetrických a antisymetrických valenčních vibrací skupin  $\text{--CH}_2\text{--}$  a  $\text{--CH}_3$ . Intenzita těchto pásů je však nízká, protože je překryta výše popsanou oblastí valenčních vibrací  $\text{--OH}$  skupin.

Absorpční pásy v oblasti  $1800$  až  $1600\text{ cm}^{-1}$  náleží valenčním vibracím karboxylové skupiny karboxylů a esterů a deformačním vibracím  $\text{--NH}_2$  skupin ve struktuře aminokyselin. Byla zaznamenána také vibrace  $\text{--NH}_2$  skupin v oblasti  $3250$  až  $3450\text{ cm}^{-1}$  ty jsou ale opět překryty oblastí valenčních vibrací  $\text{--OH}$  skupin.

V části naměřeného IČ spektra mezi  $1500$  až  $1350\text{ cm}^{-1}$  byly zaznamenány deformační vibrace  $\text{--CH}_2$  skupin, deštníková vibrace koncových  $\text{--CH}_3$  skupin, také kruhové a polokruhové módy aromatických struktur. V této oblasti byly zaznamenány i spřažené valenční vibrace  $\text{C--O}$  vazeb s deformačními vibracemi  $\text{O--H}$  vazeb náležející karboxylům.

V oblasti  $1260\text{ cm}^{-1}$  se vyskytuje vrchol, odpovídající vibracím fenolových skupin. Pás vyskytující se kolem  $1050\text{ cm}^{-1}$  náleží  $\text{C--O--C}$  vazbám v anhydridech a esterech. Vlnočty v oblasti  $350$  až  $1200\text{ cm}^{-1}$  vykazují přítomnost ketonických a esterových struktur, jedná se o deformační vibrace  $\text{C--CO--C}$  a valenční vibrace  $\text{COC}$  vazeb.

transmittance (%)



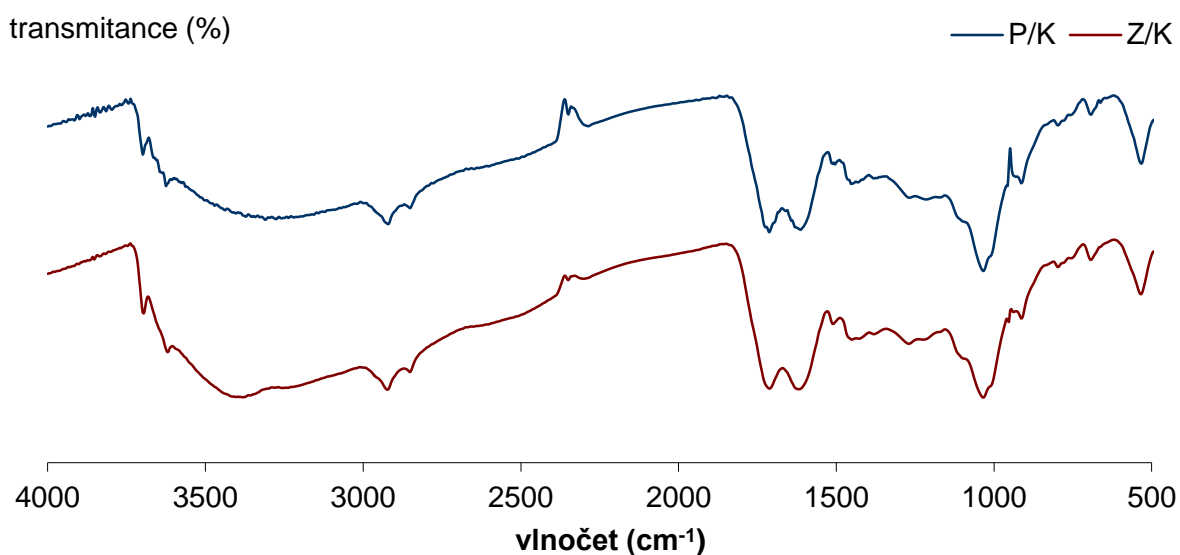
Obr. 11: Naměřená FT-IR spektra HK

### 6.1.2 Charakterizace huminových gelů na IČ spektrofotometru

Vzorky pro charakteristiku KH pomocí IČ spektrofotometru byly připraveny dle postupu v kapitole 5.5.

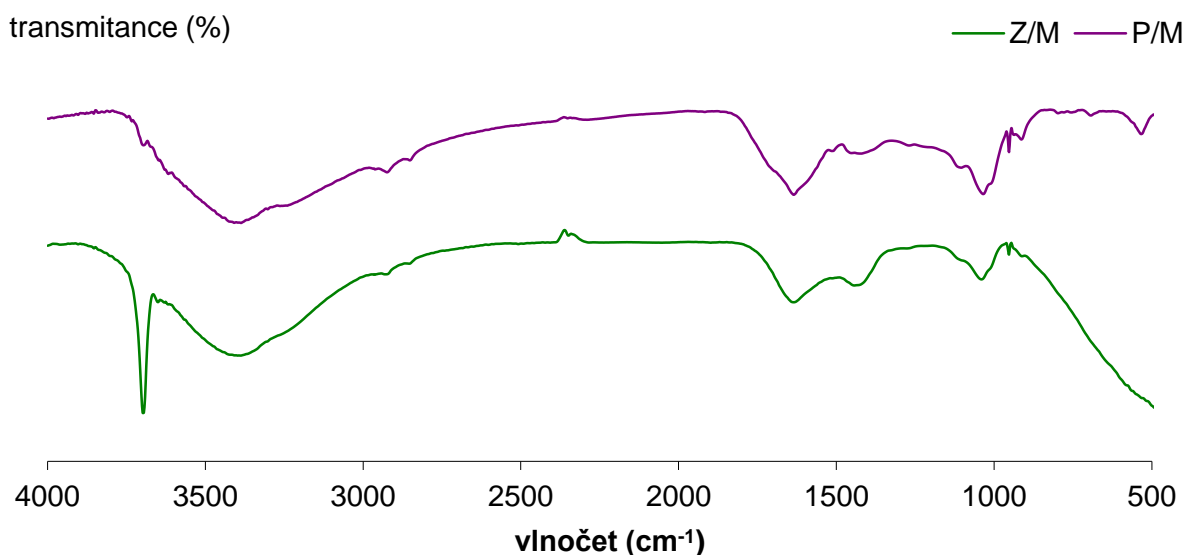
Naměřená IČ spektra HG připravených srážením kyselinou chlorovodíkovou (Obr. 12) jsou prakticky shodné s HK, které byly použity pro přípravu těchto gelů. To potvrzuje, že v těchto gelech jsou částice HK poutány pouze fyzikálními interakcemi bez významných změn v jejich

struktúre. Opätovným vysušením týchto gelů (P/K, Z/K) byl získán prášek HK identický s původním vzorkem.



Obr. 12: Naměřená FT-IR spektra HG srážených kyselinou chlorovodíkovou

Spektra naměřená u HG srážených chloridem hořečnatým jsou uvedena v grafu (Obr. 13). Vzorky P/M a Z/M postrádaly oproti gelům sráženým kyselinou pás v  $1600\text{ cm}^{-1}$  náležící  $-\text{COOH}$ . Karboxylová skupina byla vysycena  $\text{Mg}^{2+}$  ionty. Z/M obsahuje oproti ostatním spektrům navíc absorpenci kolem  $3690\text{ cm}^{-1}$  vykazující volné  $\text{OH}^-$  ionty.



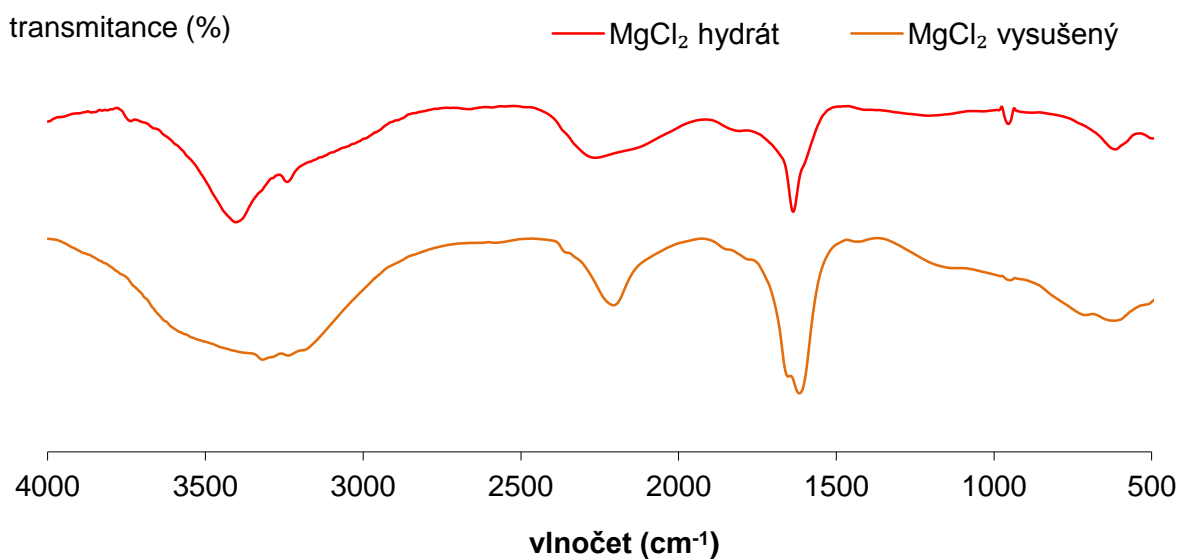
Obr. 13: Naměřená FT-IR spektra HG srážených chloridem hořečnatým

Pro srovnání píku  $3590\text{ cm}^{-1}$  u vzorku Z/M byl změřen hexahydrát chloridu hořečnatého použitý ke srážení a také 20 minut sušený chlorid. Na základě odlišností od spekter ostatních HG byla provedena literární rešerše.

Článek [27] se zabývá metodami charakterizací oxidů hořčíku přítomných při elektrolytické výrobě tohoto kovu.  $\text{MgOHCl}$ , který patří mezi vznikající látky, nebyl doposud

dostatečné prozkoumán. Autoři se zabývají kalibrací technik sloužících pro stanovení této sloučeniny. Vzorek chloridu-hydroxidu hořečnatého byl autory izolován řízenou dehydratací hexahydrátu při 400 °C a následným vyluhováním vzorku v methanolu. Změřením izolovaného vzorku na IČ spektrometru byl stanoven vrchol pro  $\text{MgOHCl}$  v  $3550\text{ cm}^{-1}$ .

Stejní autoři popisují v článku [28] možnost posutí stanoveného píku v IČ spektru na hodnotu  $3720\text{ cm}^{-1}$ . Tento posun lze podle autorů vysvětlit změnou v krystalické struktuře vlivem adsorpce vody.



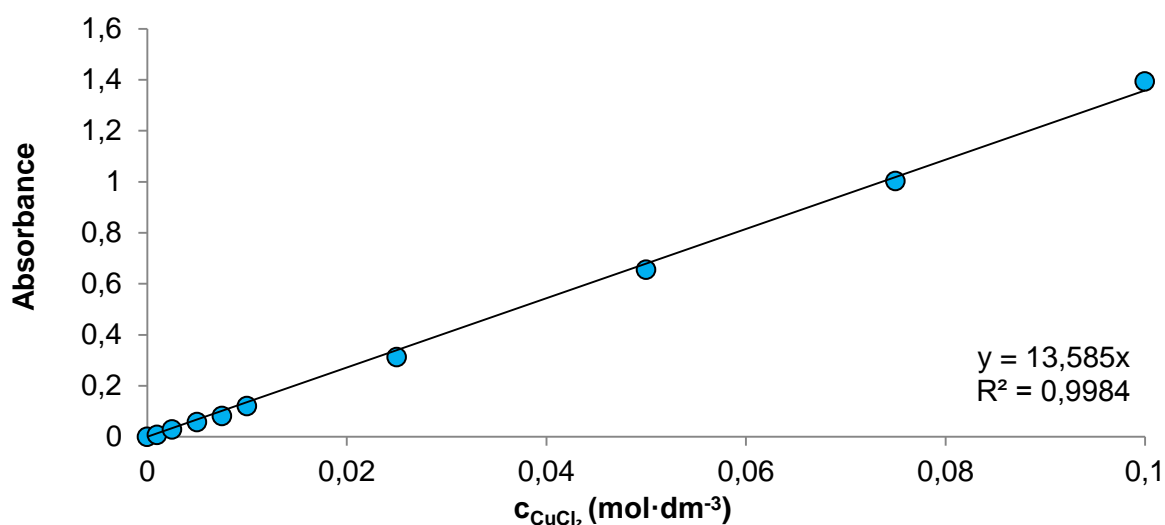
Obr. 14: Naměřená FT-IR spektra chloridu měďnatého

## 6.2 Příprava kalibrační křivky adsorpce

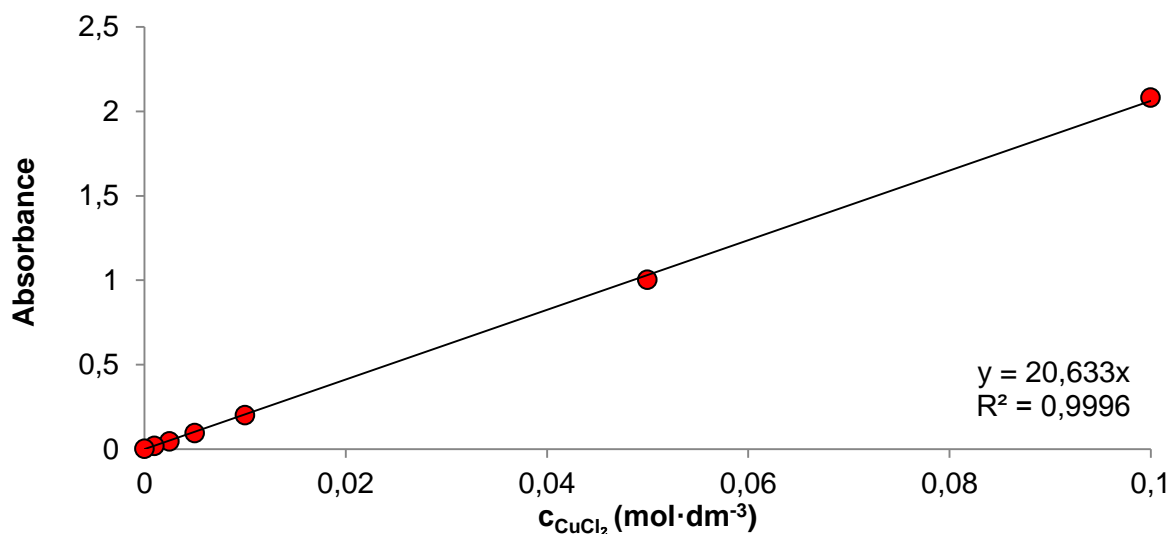
Při stanovení kalibrační křivky byl dodržen postup z kapitoly 5.6. Naměřené hodnoty byly vyneseny do grafů (Obr. 15 a Obr. 16) a proloženy lineární spojnici trendu v programu *MS Excel*. Z rovnic lineární regrese byly poté stanoveny hodnoty molárních absorpčních koeficientu  $\epsilon$  v Lambert-Beerově rovnici (14). Stanovené hodnoty koeficientu jsou uvedeny v tabulce (Tabulka č. 5)

Tabulka č. 5: Stanovené hodnoty molárních absorpčních koeficientu  $\epsilon$

|  | $\epsilon$ (cm <sup>2</sup> ·mmol <sup>-1</sup> ) |
|--|---|
| Kalibrační křivka CuCl <sub>2</sub> ve vodném prostředí                    | 13,585  |
| Kalibrační křivka CuCl <sub>2</sub> v prostředí 1M kyseliny chlorovodíkové | 20,633  |



Obr. 15: Kalibrační křivka CuCl<sub>2</sub> ve vodném prostředí



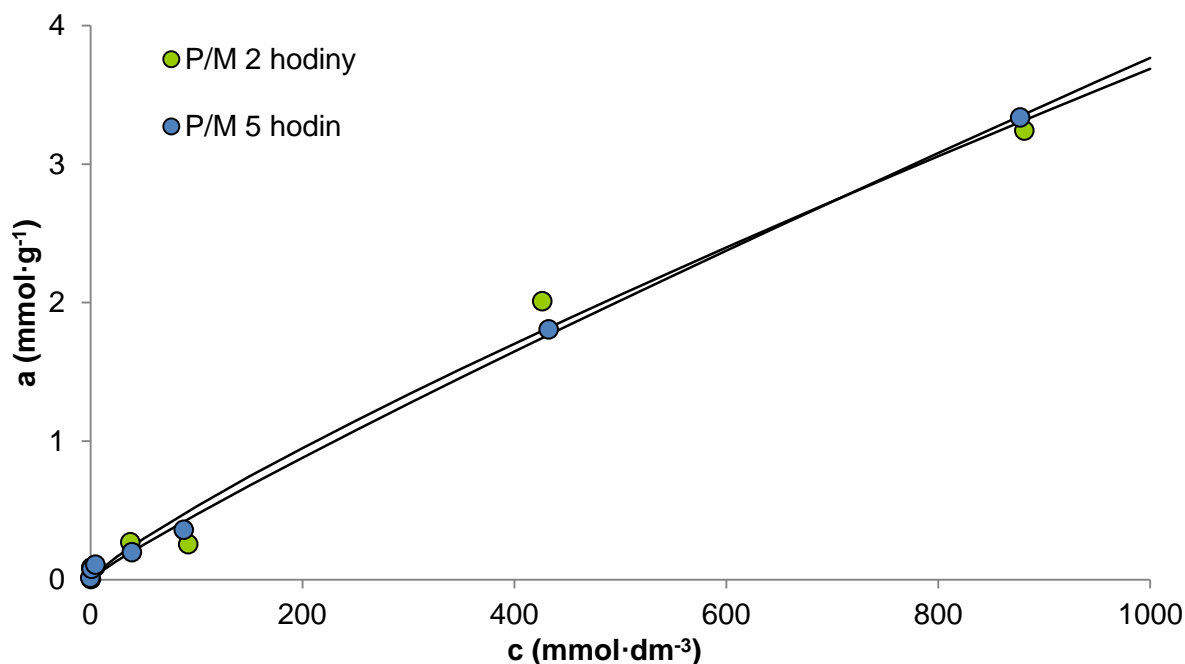
Obr. 16: Kalibrační křivka CuCl<sub>2</sub> v prostředí 1M kyseliny chlorovodíkové

### 6.3 Adsorpce měďnatých iontů na gelech huminových kyselin

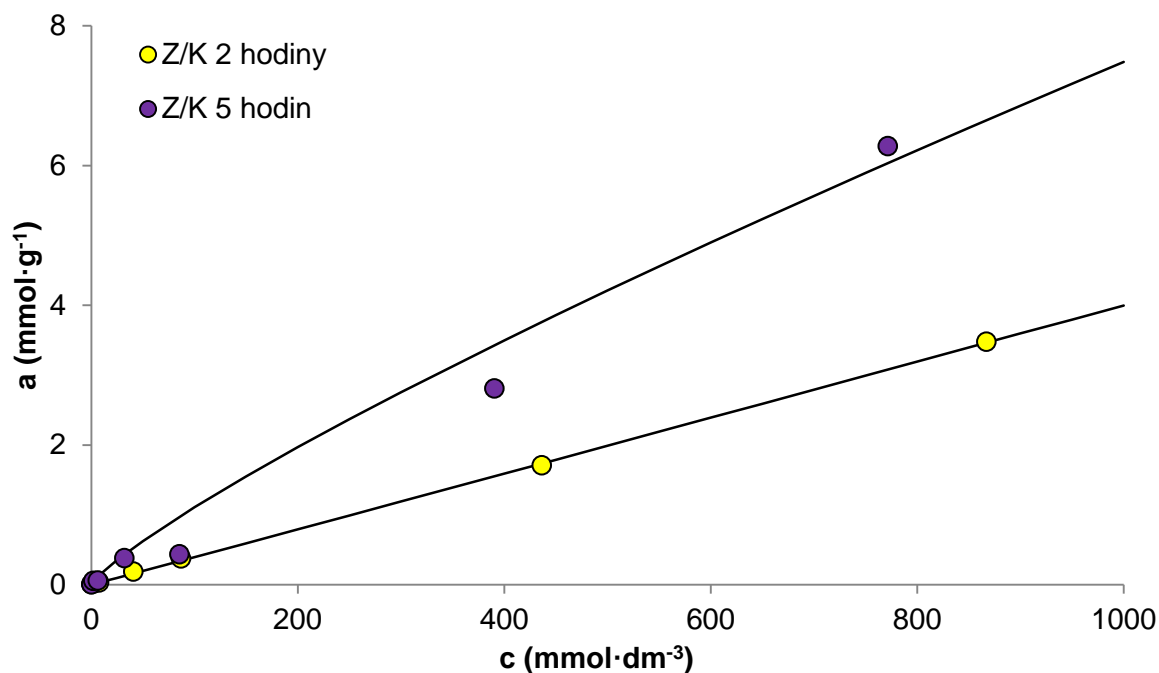
Při přípravě vzorků bylo postupováno dle kapitoly 5.4. Dále proběhlo měření dle kapitoly 5.7, na jehož základě byly stanoveny úbytky koncentrací v jednotlivých roztocích, potřebných pro výpočet adsorbovaných množství. Experimentální data byla zpracována v programu *CuveExpert 1.3* pomocí něhož byly stanoveny parametry Freundlichovy izotermy. Použitý program je komplexní systém sloužící k modelování získaných dat pomocí lineárních a nelineárních regresivních modelů nebo interpolace. Uživatel může použít více než 30 vestavěných modelů, popřípadě definovat vlastní.

Na základě předchozích zkušeností z dřívějších prací [29], byly pro měření zvoleny doby trvání adsorpce na 2 a 5 hodin.

Podle bakalářské práce [29], která sledovala kinetiku interakcí huminových gelů s měďnatými ionty, bylo u většiny experimentů dosaženo rovnováhy již po 2 hodinách. Vzhledem k tomu, že huminové gely použité v rámci této práce byly připraveny i jinými způsoby než v již uvedené bakalářské práci [29], příslušné veličiny byly měřeny ve dvou různých časech. Přestože u některých vzorků (např. P/M – viz Obr 17) se získaná data v obou použitých časech prakticky nelišila, u jiných docházelo i po uplynutí 5 hodin k dalšímu zvyšování adsorbovaného množství (např. Z/K, viz Obr. 18). Na základě tohoto zjištění byla pro stanovení parametrů adsorpčních izoterm vybrána jednotná doba trvání difúze 5 h.



Obr. 17: Závislost adsorbovaného množství na koncentraci roztoků vzorku P/M v časech 2 a 5 hodin; experimentální data jsou proložena mocninným modelem



Obr. 18: Závislost adsorbovaného množství na koncentraci roztoků vzorku Z/K v časech 2 a 5 hodin; experimentální data jsou proložena mocninným modelem

Při zkoumaných koncentracích nebylo dosaženo nasycení HK, proto není z fyzikálně-chemického hlediska vhodné prokládat grafy Langmuirovou izotermou. Vhodnější je použít empirickou Freundlichovu izotermu. Parametry modelu, které v čase 5 hodin odpovídají parametrům Freundlichovy adsorpční izotermu vypočítané programem *CuveExpert 1.3* byly uvedeny do tabulky (Tabulka č. 6).

Porovnáme-li získané parametry s rovnicí Freundlichovy izotermu (viz. kapitola 3.6.1), zjistíme, že parametr  $k$  při pětihodinové sorpci je vyšší než u dvouhodinové, to způsobuje rychlejší růst křivky grafu 5 hodinových sorpcí, který vyjadřuje závislost adsorbovaného množství na koncentraci roztoků vzorku.

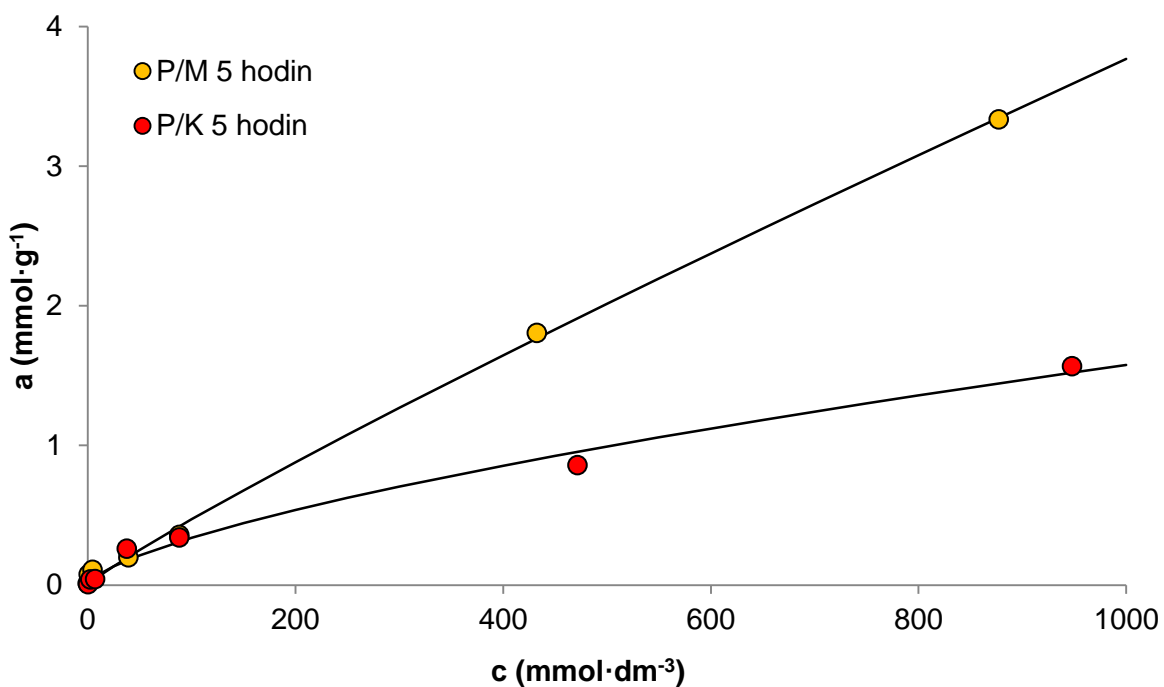
Konstanta  $n$  u vzorků P/K, Z/K, P/M 2 hodinových sorpcí a Z/K a P/M u 5 hodinových je blízká jedné, proto lze předpokládat téměř lineární tvar jinak mocninné křivky grafů těchto vzorků HG. Díky parametru  $n$  vzorků Z/M u 2 hodinových, P/K a Z/M u 5 hodinových lze očekávat mocninný charakter křivky grafu.

Hodnota  $R$  je u naměřených dat blízká 1, proto lze předpokládat malou chybu u vynesných křivek.

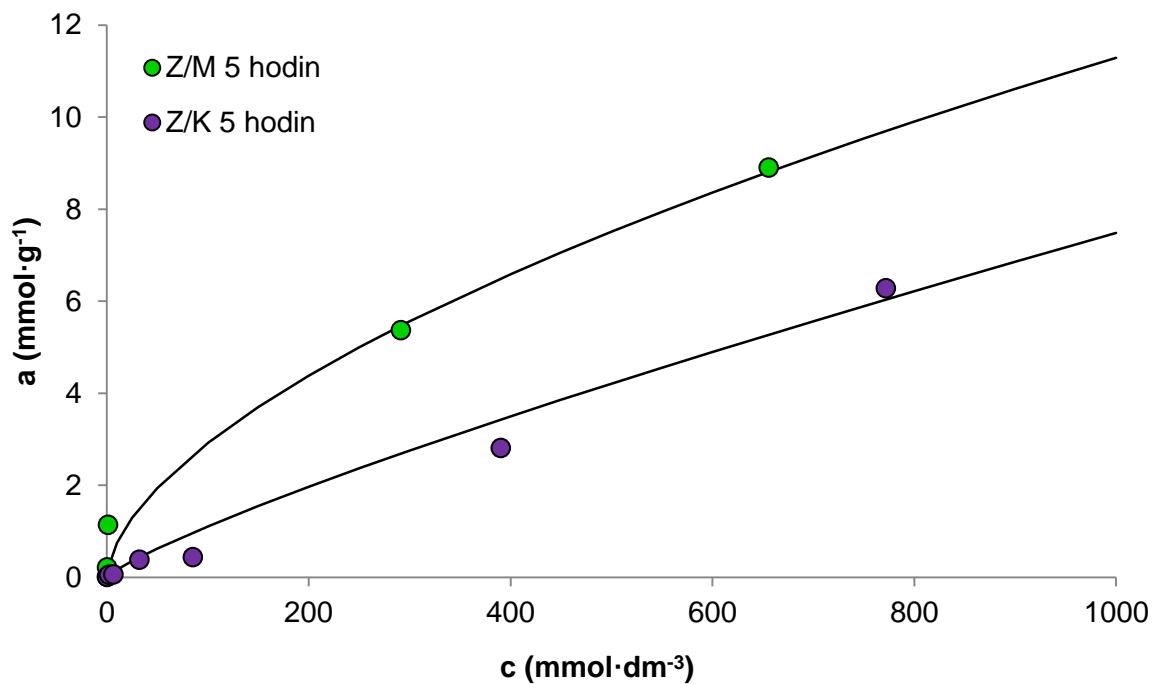
Tabulka č. 6: Parametry mocninného modelu pro 5 hodin odpovídající parametrům Freundlichovy izotermu

|       | 2 hodiny |         |         |        | 5 hodin |         |         |        |
|-------|----------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|
|       | P/K      | Z/K     | P/M     | Z/M    | P/K     | Z/K     | P/M     | Z/M    |
| $k$   | 0,00334  | 0,00381 | 0,01089 | 0,1934 | 0,01567 | 0,02426 | 0,00733 | 0,1948 |
| $n$   | 0,9128   | 1,0068  | 0,8433  | 0,6132 | 0,6675  | 0,8297  | 0,9036  | 0,5877 |
| $R^2$ | 0,9995   | 0,9999  | 0,9939  | 0,9847 | 0,9951  | 0,9844  | 0,9992  | 0,9934 |

Z grafů uvedených níže (Obr. 19, Obr. 20) vyplývá, že na huminové gely připravené srážením  $\text{MgCl}_2$  a tudíž i chemicky zesíťované HG bylo naadsorbováno více měďnatých iontů, než gely srážené kyselinou chlorovodíkovou.



Obr. 19: Závislost adsorbovaného množství na koncentraci roztoků vzorků P/M a P/K v čase 5 hodin; experimentální data jsou proložena mocninným modelem

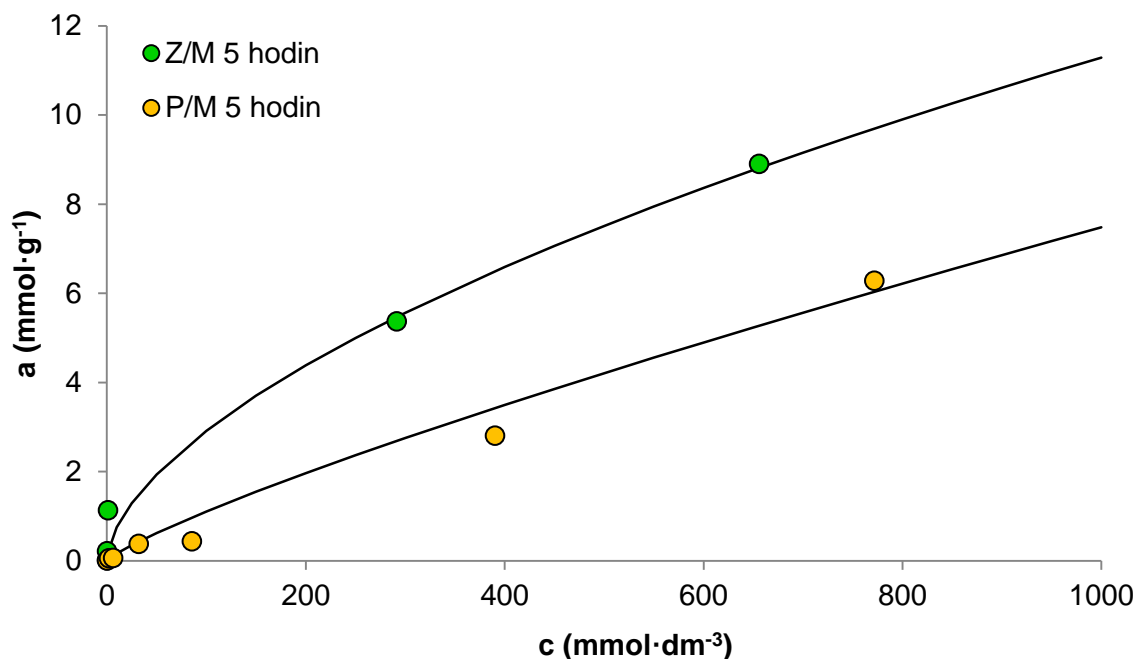


Obr. 20: Závislost adsorbovaného množství na koncentraci roztoků vzorku Z/M a Z/K v čase 5 hodin; experimentální data jsou proložena mocninným modelem



Z následujícího grafu (Obr. 21) je patrna odlišnost v sorpčních vlastnostech gelů rozpouštěných hydroxidem sodným (Z/M) a HG rozpouštěných tripolyfosfátem sodným (P/Z). Lze vidět, že gely připravené z humátu sodného mají vyšší sorpční schopnost než HG srážené z tripolyfosfátu sodného. To je zapříčiněno menší vazností HG připravené rozpouštěním HK ve fosfátu.

Podle Manunza [30] reagují ionty  $\text{Cu}^{2+}$  s karboxylovými a fenolovými skupinami. Lze předpokládat, že jsou některé reaktivní skupiny  $\text{COOH}$  blokovány.

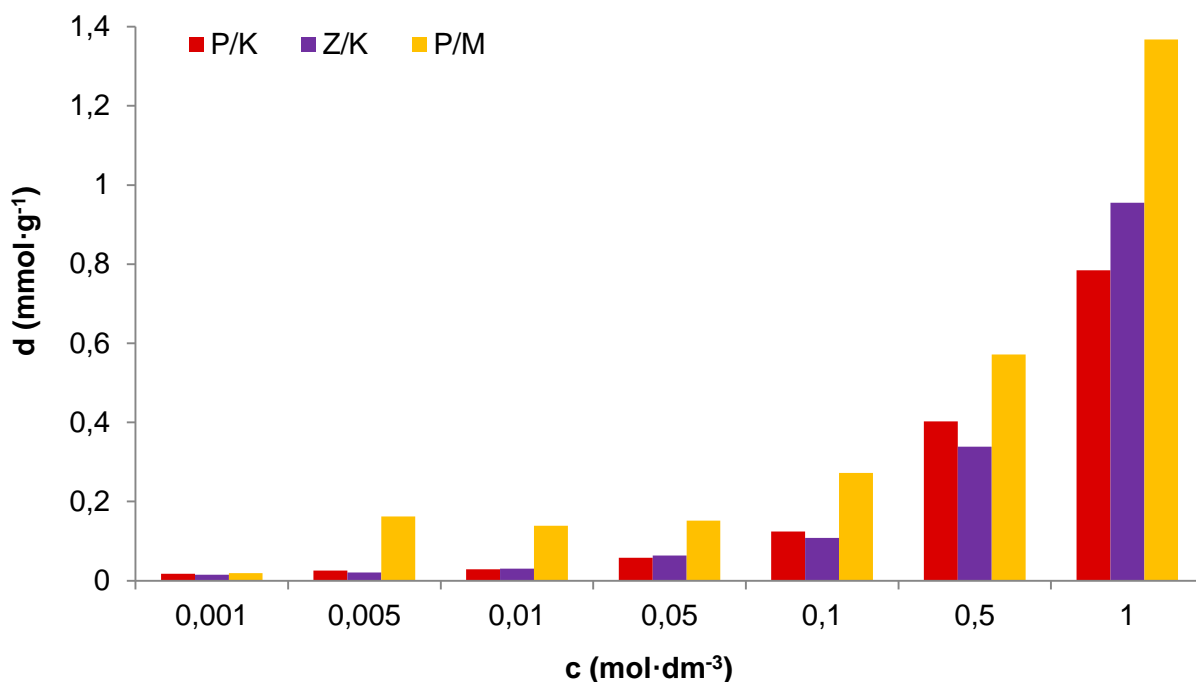


Obr. 21: Závislost adsorbovaného množství na koncentraci roztoků vzorků Z/M a P/K v čase 5 hodin; experimentální data jsou proložena mocninným modelem

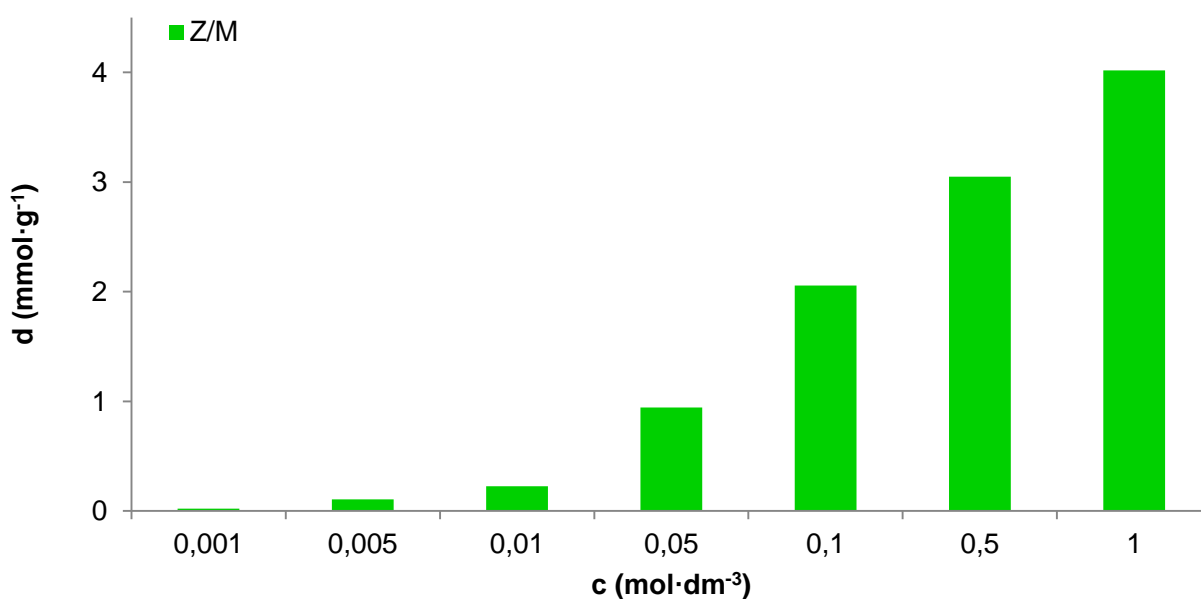
#### 6.4 Extrakce nasorbovaných huminových gelů

Na základě předchozích zkušeností [31] byla k extrakci nasorbovaných měďnatých iontů použita kyselina chlorovodíková (viz. kapitola 4).

Graf (Obr. 22) popisuje extrakci z připravených gelů pomocí kyseliny chlorovodíkové. Gely srážené chloridem hořečnatým sorbují mnohem více, než gely srážené kyselinou, proto jsou extrahovaná množství vyšší. Extrakce pro Z/M jsou z důvodu vyšších hodnot uvedeny v grafu zvlášť (Obr. 23). Zmiňované měďnaté ionty jsou slaběji vázány na gely připravované pomocí polyfosfátu, při extrakci totiž uvolňují méně měďnatých iontů.



Obr. 22: Sloupcový graf znázorňující extrakci HG pomocí HCl pro 5 hodinové sorpce



Obr. 23: Sloupcový graf znázorňující extrakci Z/M pomocí HCl pro 5 hodinové sorpce

## 7 ZÁVĚR

Výzkum HL zažívá v posledních letech období velkého rozvoje, kvůli jejich všestrannému využití. Velmi významná je jejich vlastnost vázat hlavně v půdách nežádoucí těžké kovy. Soli HK mají velké uplatnění v zemědělství, jelikož podporují procesy klíčení, vyživování a dalšího růstu rostlin.

Cílem bakalářské práce bylo studium měďnatých iontu na připravených gelech huminových kyselin. Adsorpce byla studována při různých koncentracích chloridu měďnatého a měřena na UV-VIS spektrofotometru. Z měření vyplývá, že gely připravené pomocí tripolyfosfátu sodného na sebe sorbují měďnaté ionty méně, než gely připravené hydroxidem sodným. Zároveň jsou zmiňované měďnaté ionty na gely připravované pomocí polyfosfátu vázány menší silou. Gely srážené chloridem hořečnatým sorbují mnohem více, než gely srážené kyselinou, proto jsou extrahovaná množství vyšší.

Výsledky měření ukazují, že pro výzkum vlastností čistých HK jsou vhodné gely připravené z humátu srážením kyselinou chlorovodíkovou, jelikož takto připravené gely jsou tvořené fyzikálními vazbami a proto se od HK liší velmi málo. Výtěžnost gelů připravených z fosfátu je oproti humátu nižší, na druhou stranu teoreticky nedochází k tak razantní změně ve struktuře, jako při použití humátu. V případě Z/P je vhodné podrobit tento gel dalšímu výzkumu, jelikož může docházet k vazbám mezi COOH a fosfátem.

HG připravené z humátu a zesíťované chloridem hořečnatým vytváří chemické vazby, pro výzkum vlastností čistých HK jsou méně vhodné, ale jejich velké sorpční schopnosti jsou dále využitelné.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SAITO, Y., HAYANO, S.: Distribution of oxygen-containing functional groups and elements in Humic acids from marine sediments. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, Vol. 36, 1980, s. 59 – 67.
- [2] STEINBÜCHEL, A., HOFRICHTER, M.: *Biopolymers.*, Volume 1, Lignin, humic substances and coal. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 513 s. ISBN 3-527-30220-4.
- [3] AMAGRO: *Humic substances*. [online]. [cit. 2012-03-27]. Dostupné z: <<http://www.amagro.com/>>
- [4] TUGARINOV, L., V., ALEXEJEVA, S., V., SKRENŤEVSKÝ, S., S.: *Lignohumát v zemědělství. Rozsah použití*. [online]. [citováno 2010-04-13]. Dostupné z: <[http://amagro.com/content/file/Doklad\\_tug\\_cz.pdf](http://amagro.com/content/file/Doklad_tug_cz.pdf)>.
- [5] MIKULÁŠKOVÁ, Barbora; LAPČÍK, Lubomír; MAŠEK, Ivan.: Lignit – struktura, vlastnosti a použití. *Chemické listy*. 1997, roč. 91, č. 3, s. 160-168. ISSN 1213-7103
- [6] PITTER, P.: *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340.
- [7] STEVENSON, F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, reactions*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1994. 496 s. ISBN 04-715-9474-1.8
- [8] VESELÁ, L., KUBAL, M., KOZLER, J., INNEMANOVÁ, P.: Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy* 99, 2005, s. 711–717.
- [9] ŽÁČEK, L. *Hydrochemie*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 1998. 80 s. ISBN 80-214-1167-8
- [10] SKOKANOVÁ, M.; DERCOVÁ, K.. Humínové kyseliny. Pôvod a štruktúra. *Chemické Listy* 102, 2008, s. 262-268. ISSN 1213-7103.
- [11] HUMINTECH: Server o humusu [online]. [cit. 2012-03-27]. Dostupné z: <<http://www.humintech.com/>>
- [12] WEBER, J.: *Extraction of Soil Organic Matter* [online]. 2003 [cit. 2012-03-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.ar.wroc.pl/~weber/ekstrak2.htm>>.
- [13] UHLÍŘ, Zdeněk; SOCHA, Jaromír: *Agrochemie*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická Pardubice, 1993. 148 s.
- [14] VRBA, Vladimír, HULEŠ, Ludvík: *Humus – půda – rostlina* (2) Humus a půda. Biom.cz [online]. 2006-11-14 [cit. 2012-03-28]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-2-humus-a-puda>>. ISSN: 1801-2655
- [15] WEBER, J.: Definition of soil organic matter, Humintech. [online]. 2002 [citováno: 2012-04-10]. Dostupné z: <<http://www.humintech.com/001/>>.
- [16] SCHNITZER, M, KHAN, S., U.: *Humic substances in the environment*. MARCEL DEKKER, INC. New York. 1972.
- [17] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVSKÁ, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 4. vyd. Praha : VŠCHT, 2002. 192 s. ISBN 80-7080-475-0 .

- [18] CLIMENT M. A., de VERA G. , LOPEZ J. F. and ANDRADE C.: Cem. Concr. Res. 2002, 32, 1113.
- [19] POUCHLÝ, Julius.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2001. Makromolekulární gely, s. 147–163. ISBN 80-7080-422-x
- [20] MARTYNIUK, H., WIECKOVSKA, J.: Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. Fuel Process. Technol., 2003, vol. 84, pp. 23 – 36.
- [21] Baruah, M. K., Upreti, M. C. Preferential uptake of Fe(III) by humic-acid extracted from lignite. Fuel, 1994, vol. 73, pp. 273 – 275.
- [22] ERDOGAN, S., et al. Interaction of Metals with Humic Acid Isolated from Oxidized Coal. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2007, no. 5, s. 671-675. ISSN 1230-1485.
- [23] GONDAR, D., et al. Cadmium, lead, and copper binding to humic acid and fulvic acid extracted from an ombrotrophic peat bog. *Geoderma*. 2006, vol. 135, s. 196-203. ISSN 0016-7061.
- [24] YANG, R.; VAN DEN BERG, C. M. G. Metal Complexation by Humic Substances in Seawater. *Environmental Science & Technology*. 2009, vol. 43, no. 19, s. 7192-7197. ISSN 0013-936X.
- [25] SEDLÁČEK, P. *Hydrogely huminových kyselin - experimentální model i aplika forma*. Ph.D. thesis. Brno: VUT v Brně, Fakulta chemická, 2009. 139 s.
- [26] SCHNITZER, M., KHAN, S., U.: *Humic substances in the environment*. MARCEL DEKKER, INC., New York, 1972.
- [27] KASHANI-NEJAD, S.; Ng, K-W.; HARRIS, R.: Properties of MgOHCl. *Metallurgical and materials transactions B*. 2400, 35b, s. 406-407.
- [28] KASHANI-NEJAD, S.; Ng, K-W.; HARRIS, R.: Characterization of MgOHCl/MgO mixtures with infrared spectroscopy (IR). *Magnesium Technology 2004: Proceedings of the Symposium held during the TMS Annual Meeting*, Charlotte, NC, United States, Mar. 14-18, 2004 (2004), 161-165.
- [29] KRPATOVÁ, L. *Difúze v huminových gelech s inkorporovanými kovovými ionty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 43 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [30] MANUNZA B., DEIANA S., MADDAU V., GESSA C., SEEBER R.: Stability constants of metal–humate complexes: Titration data analyzed by bimodal gaussian distribution *Soil Science Soc. Am. J.* 59, 1995, 1570
- [31] KALINA, M. *Využití průtokové coulometrie ve studiu transportu kovových iontů v huminových gelech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 69 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

## 9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

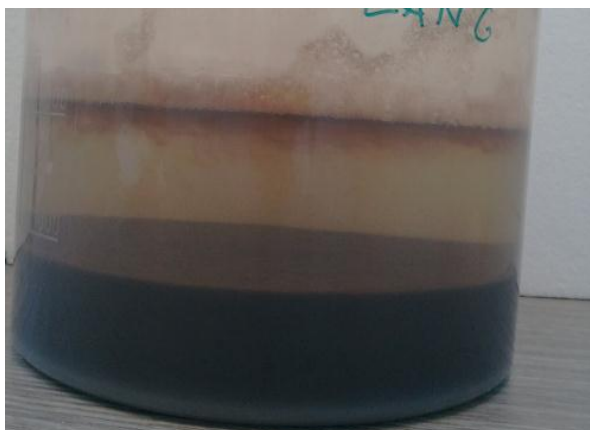
### 9.1 Použité zkratky

|       |  |
|-------|--|
| FT-IR | Infračervená spektrofotometrie s Fourierovou transformací  |
| HG    | Huminový gel   |
| HK    | Huminové kyseliny  |
| HL    | Huminové látky   |
| IČ    | Infračervená oblast spektra elektromagnetického záření   |
| P/K   | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v tripolyfosfátu sodném a srážen kyselinou chlorovodíkovou. |
| P/M   | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v tripolyfosfátu sodném a srážen chloridem hořečnatým.      |
| UV    | ultrafialová oblast spektra elektromagnetického záření   |
| VIS   | viditelná oblast spektra elektromagnetického záření  |
| Z/K   | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v hydroxidu sodném a srážen kyselinou chlorovodíkovou.      |
| Z/M   | Huminový gel, který byl připraven rozpuštěním huminových kyselin v hydroxidu sodném a srážen chloridem hořečnatým.           |

### 9.2 Použité symboly

| Symbol    | Význam symbolu   | Jednotka   |
|-----------|--|--|
| $a$       | adsorbované množství                                       | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$                               |
| $b$       | poměr adsorpční a desorpční konstanty Langmuirovy izotermy | –  |
| $c$       | koncentrace roztoku  | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$                               |
| $c$       | rovnovážná koncentrace roztoku                             | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$                               |
| $d$       | desorbované množství.                                      | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$                               |
| $k$       | konstanta Freundlichovy adsorpční izotermy.                | $\text{m}^{3\text{m}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ |
| $k_a$     | rychlostní konstanta adsorpce Langmuirovy izotermy.        | $\text{s}^{-1}$  |
| $k_d$     | rychlostní konstanta desorpce Langmuirovy izotermy.        | $\text{s}^{-1}$  |
| $n$       | konstanta Freundlichovy adsorpční izotermy.                | –  |
| $R$       | hodnota spolehlivosti                                      | –  |
| $r_a$     | rychlost adsorpce  | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$           |
| $r_d$     | rychlost desorpce  | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$           |
| $\theta$  | podíl obsazeného povrchu                                   | –  |
| $\lambda$ | vlnová délka elektromagnetického vlnění                    | nm   |

## 10 PŘÍLOHY



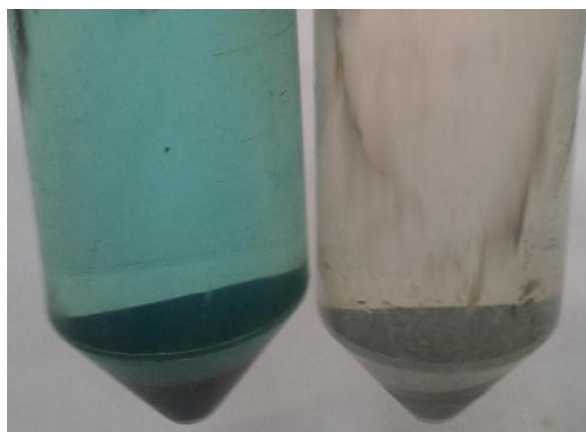
Obr. 24: Vysrážení gelu Z/K po denním stání v ledničce (kapitola 5.4.1).



Obr. 27: 5 hodinové adsorpce Z/M na míchadle (kapitola 5.7)



Obr. 25: Vysrážení gelu P/M po denním stání v ledničce (kapitola 5.4.1).



Obr. 28: Pouhým okem znatelný rozdíl v sorpčních vlastnostech vzorků P/M (vlevo) a Z/M (vpravo). HG jsou ve vodném prostředí v 0,1M  $\text{CuCl}_2$  po 5 hodinových sorpcích (kapitola 5.7).



Obr. 26: Adsorpce na vzorku Z/M 5 minut po zalití vodným roztokem 0,5M  $\text{CuCl}_2$ .